

Untersuchungen zum System Diquecksilber (I) - Stickstoff

von
Jürgen Limmer
aus
Erlangen

Untersuchungen zum System Diquecksilber (I) - Stickstoff

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Jürgen Limmer

aus

Erlangen

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 16. Februar 1972

Dekan : Universitätsprofessor Dr. K. Jacobs

1. Berichterstatter : Priv.-Doz. Dr. D. Breiting er
2. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1969 bis September 1971 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Brei t i n g e r
danke ich für die Themenstellung und für die wissenschaftliche
Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. K. Bro d e r s e n
bin ich für viele klärende Fachgespräche und für sein mir entgegen-
gebrachtes Vertrauen zu großem Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Umsetzung von N, N'-bissubstituierten Hydrazinderivaten mit Diquecksilber (I) - Verbindungen	5
2.1	N, N'-Diacetylhydrazin	5
2.2	N, N'-Bis (trifluoracetyl)-hydrazin	7
2.3	N-p-Toluolsulfonyl-N'-acetyl-hydrazin	9
2.4	N, N'-Bis (2, 4, 6-trinitro-phenyl)-hydrazin	10
2.5	N, N'-Bis (p-toluolsulfonyl)-hydrazin	10
2.6	N, N'-Bis (trichloracetyl)-hydrazin	11
2.7	N, N'-Bis (carbophenoxy)-hydrazin	12
2.8	N-Formyl-N'-acetyl-hydrazin	14
2.9	N, N'-Bis (formyl)-hydrazin	15
2.10	N, N'-Bis (carboäthoxy)-hydrazin	17
2.11	Phthalsäurehydrazid	17
2.12	N, N'-Bis (benzoyl)-hydrazin	17
2.13	Ammoniumsalz der Hydrazin-N, N'-bissulfonsäure	19
2.14	Farbigkeit der Diquecksilber (I)- Hydrazinketten	22
2.15	Ergebnis der Umsetzungen von Diquecksilber (I) - Verbindungen mit Hydrazinen	22
3.	Röntgenografische Untersuchungen an Diquecksilber (I) - Hydraziden	24
3.1	Diquecksilber (I)- [1, 2-bis (carbophenoxy)-hydrazid] ...	24
3.2	Diquecksilber (I)-Verbindung der Hydrazin-N, N'- bissulfonsäure	26
4.	Umsetzungen von 2-Azapropenen mit Diquecksilber (I)- Verbindungen	28

4.1	Allgemeines	28
4.2	Perchloro-2-azapropen	28
4.3	Perfluoro-2-azapropen	29
5.	Umsetzung primärer Amine mit Diquecksilber (I) - Salzen	31
5.1	Trifluoracetamid	31
5.2	Methansulfonsäureamid	32
5.3	Fluorsulfurylamid	32
6.	Umsetzung von sekundären Aminen mit Diquecksilber (I)-Salzen	36
6.1	N-Äthoxycarbonyl-fluorsulfuryl-amid	37
6.2	Diacetamid	38
6.3	N-Fluorsulfuryl-N',N'-diäthyl-harnstoff	39
6.4	Phthalimid	40
6.5	Imido-bisschwefelsäurefluorid	40
6.6	Parabansäure	42
6.7	N-Methoxycarbonyl-fluorsulfuryl-amid	43
6.7.1	Umsetzung in Benzol	43
6.7.2	Umsetzung in Wasser	44
6.8	N-Fluorsulfuryl-N'-phenyl-harnstoff	46
6.9	Saccharin	46
6.10	N-Trimethylsilylacetamid	48
6.11	N,N'-Bis(trimethylsilyl)-harnstoff	49
6.12	N,N'-Bis(trimethylsilyl)-oxamid	50
6.13	Bis(methylsulfuryl)-imid	50
6.14	N,N'-Bis(fluorsulfuryl)-harnstoff	52
6.14.1	Darstellung der Ausgangssubstanz	52
6.14.2	Umsetzung mit Hg_2CO_3	55
6.15	Ergebnis der Umsetzung von Diquecksilber (I) - Verbindungen mit sekundären Aminen	57

7.	Umsetzungen N-trimethylsilylierter Stickstoffverbindungen mit Hg_2F_2	58
7.1	Reaktionsweg	58
7.2	N-Trimethylsilylsuccinimid	58
7.3	N-Trimethylsilyl-N,N-diacetyl-amid	59
7.4	N,N'-Bis(trimethylsilyl)-N,N'-diacetyl-hydrazid	62
8.	Weitere Untersuchungsergebnisse von Diquecksilber (I) - Stickstoffverbindungen	64
8.1	IR-spektrometrische Untersuchungen	64
8.2	Ramanspektrometrische Untersuchungen	66
9.	Arbeitsmethoden	67
9.1	Analysen	67
9.2	IR- und Ramanspektren	67
9.3	Röntgenografische Aufnahmen	68
10.	Zusammenfassung	69
11.	Literaturverzeichnis	73

1. EINLEITUNG

Das Problem der Existenz von Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen beschäftigt die Chemiker seit vielen Jahren. Während Quecksilber(II) - Stickstoffverbindungen in großer Anzahl hergestellt wurden und in vielen Publikationen beschrieben sind, bleiben die entsprechenden Diquecksilber(I) - Derivate auf einige wenige Verbindungen beschränkt. Es fehlt nicht an Versuchen zur Synthetisierung dieser Verbindungsklasse, und oft glaubten Chemiker, die ersten Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen erhalten zu haben. So beschreiben beispielsweise FEIGL und SUCHARIPA ¹⁾ eine durch Umsetzung von Hg_2Cl_2 mit NH_3 erhaltene schwarze Verbindung ' $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ ', die nur langsam in metallisches Quecksilber und $\infty \left[\text{Hg}_2\text{NH}_2^+ \right] \text{Cl}^-$ zerfallen und sich umgekehrt auch aus Quecksilber und $\infty \left[\text{HgNH}_2^+ \right] \text{Cl}^-$ bilden soll. Andere Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen glaubten später unter anderen GLEDITSCH und EGIDIUS ²⁾ im ' $\text{Hg}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ' und ' $\text{Hg}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ' gefunden zu haben. Doch konnten vor allem NIJSSEN und LIPSCOMB ³⁾ mit röntgenografischen Untersuchungen zeigen, daß es sich dabei ausschließlich um die jeweiligen Quecksilber(II) - Verbindungen neben metallischem Quecksilber handelt. Ein erster Erfolg war MEUWSEN und LÖSEL ⁴⁾ bei der Darstellung einer Verbindung $\text{Hg}_5(\text{NS})_8$ oder $3 \text{Hg}(\text{NS})_2 \cdot \text{Hg}_2(\text{NS})_2$ beschieden, die Quecksilber der Oxidationsstufen +2 und +1 nebeneinander enthält. Allerdings mißlang ihnen die Synthese des reinen Diquecksilber(I) - Derivates der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{NS})_2$ ebenso wie die des Derivates $\text{Hg}_2(\text{NS}_7)_2$ des Heptaschwefelimids ⁵⁾. Die Darstellung der letztgenannten Verbindung gelang allerdings später GOEH-RING und ZIRKER ⁶⁾. Die Substanz wird wie das ebenfalls dargestellte Derivat des Tetraschwefeltetraimids $[\text{Hg}(\text{NS})]_n$ als hellgelbe, luft- und lichtempfindliche Verbindung beschrieben. Nähere Untersuchungen dieser neuen Verbindungsklasse fehlen jedoch. So war das 1958 von BRODERSEN und KUNKEL ⁷⁾ aus N.N'-Diacetylhydrazin und $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung dargestellte orangefarbene Diquecksilber(I) - [1.2-

diacetyl-hydrazid] die erste Verbindung dieser Klasse, die spektrometrisch und röntgenografisch untersucht wurde. BRODERSEN nahm auf Grund seiner Untersuchungen an, daß durch Verknüpfung von zweibindigem Quecksilber im Hg_2^{++} mit dreibindigem Stickstoff Ketten ausgebildet werden.

Quecksilber der Oxidationsstufe + 1 reagiert mit Aminen hoher Basizität unter Disproportionierung. Man erhält auf diesem Weg nur metallisches Quecksilber und die entsprechenden Quecksilber(II) - Stickstoffverbindungen. Andererseits legte die Existenz der Verbindungen $[\text{Hg}(\text{NS})]_n$, $\text{Hg}_2(\text{NS}_7)_2$ und $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2]_n$ den Verdacht nahe, daß Amine mit geringer Basizität durchaus die entsprechenden Diquecksilber(I) - Derivate geben könnten. Diese Vermutung ließ sich auch am System Hg_2^{++} / Anilin bestätigen. WIRTH und DAVIDSON ⁸⁾ gelang es 1964, die Bildungskonstanten der jeweiligen Komplexe des Quecksilbers der Oxidationsstufen + 2 und + 1 in Lösung auf potentiometrischem und spektrometrischem Weg zu bestimmen. Die Bildungskonstante β des Komplexes $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Hg}_2]^{++}$ ist mit $5,1 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ um fast eine Größenordnung kleiner als die des Komplexes $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Hg}]^{++}$ mit $\beta = 4,0 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Unterschied zwischen den Komplexbildungskonstanten des Quecksilbers der Oxidationsstufen + 2 und + 1 wird mit zunehmender Basizität des Amins größer. Dies macht sowohl die Disproportionierung von Quecksilber der Oxidationsstufe + 1 bei höherer Aminbasizität unter Bildung der Quecksilber(II) - Verbindung als auch die Existenz von Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen von Aminen mit stark erniedrigter Basizität verständlich. Selbst bei Kenntnis dieser Zusammenhänge mißlang in neuerer Zeit die Darstellung weiterer Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen bei Verwendung substituierter Amine und Hydrazine ⁹⁾. In Anlehnung an die Struktursystematik der Quecksilber(II) - Stickstoffverbindungen ¹⁰⁾ sind zunächst von Ammoniak- und Hydrazinderivaten mit niedriger Basizität folgende Diquecksilber(I) - Verbindungen mit drei- bzw. vierbindigem Stickstoff denkbar:

NH₃ - Derivate

Bindungszahl des N Mercurierungsgrad		
	3	4
1	$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ N-Hg-Hg-N \diagdown \\ \diagdown \\ R \end{array}$	$H_3\overset{+}{N}-Hg-Hg-\overset{+}{N}H_3$
2	$[-Hg-Hg-N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ R \end{array}]_n$	$[-Hg-Hg-\overset{+}{N}H_2]_n$
N ₂ H ₄ - Derivate		
1	$[-Hg-Hg-N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ R \end{array}]_n$	$[-Hg-Hg-\overset{+}{N}H_2-\overset{+}{N}H_2-]_n$

Höher mercurierte Diquecksilber (I) - Stickstoffverbindungen sind wahrscheinlich nicht erhältlich, da durch den Eintritt der Quecksilberatome die Elektrophilie und damit die Basizität des Stickstoffatoms erhöht wird, was zur Disproportionierung des Quecksilbers der Oxydationsstufe + 1 und Bildung der bekannten Quecksilber (II) - Verbindungen führen sollte. Die erwähnten Diquecksilber (I) - Stickstoffverbindungen $[Hg(NS)]_n$, $Hg_2(NS)_2$ und $[Hg_2N_2(COCH_3)_2]_n$ gehören jeweils in die entsprechenden Gruppen mit dreibändigem Stickstoffatom und einfacher Mercurierung. Sie liegen demzufolge entweder mit Gruppenstruktur (bei Aminen) oder mit Kettenstruktur (bei Hydrazinen) vor. Eine Verbindung des Quecksilbers der Oxydationsstufe + 1 mit vierbändigem Stickstoff stellt vermutlich das von BARVINOK¹¹⁾ isolierte Anilinderivat der Zusammensetzung $[(C_6H_5\overset{+}{NH}_2)_2Hg_2][NO_3^-]_2$ dar.

Es war demzufolge das Ziel dieser Arbeit, die allgemeine Gültigkeit obiger These, daß bei verminderter Basizität des Stickstoffs das System Diquecksilber (I) - Stickstoff stabil sein soll, durch Umsetzung systematisch variiertter Amine und Hydrazine zu untersuchen.

2. Umsetzung von N, N'-bissubstituierten Hydrazin- derivaten mit Diquecksilber(I)-Verbindungen

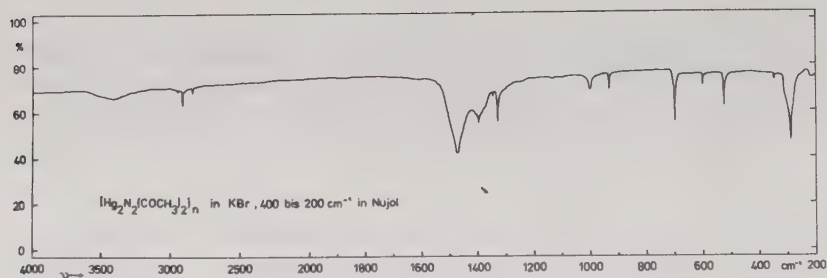
2.1. N, N'-Diacetylhydrazin

Im Jahr 1958 gelang es BRODERSEN und KUNKEL ⁷⁾, aus N, N' - Diacetylhydrazin und $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung das orange-farbene Diquecksilber (I)- [1, 2-diacetyl-hydrazid] zu synthetisieren. Die auch spektrometrisch untersuchte Verbindung stellte die Ausgangsbasis für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Darstellung weiterer Diquecksilber (I) - Stickstoffverbindungen dar. Deshalb wurden zunächst die Untersuchungen des Diquecksilber (I)- [1, 2-diacetyl-hydrazids] wiederholt.

N, N'-Diacetylhydrazin wurde nach Angaben von STOLLÉ ¹²⁾ aus Hydrazinhydrat und Acetanhydrid synthetisiert und analytisch sowie spektrometrisch untersucht ¹³⁾. Die Umsetzung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach den Angaben von BRODERSEN ⁷⁾ ergab in ausgezeichneter Ausbeute das Diquecksilber (I)- [1, 2-diacetyl-hydrazid] mit folgender Zusammensetzung:

	Hg	C	H	N
gef.	74.93	9.34	1.15	5.37
ber. für $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2]_n$				
(515.3)	77.86	9.32	1.17	5.44

Die Substanz ließ sich ohne nachweisbare Zersetzung mit KBr verpressen und IR-spektrometrisch untersuchen.



IR - Spektrum des $\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2 \right]_n$

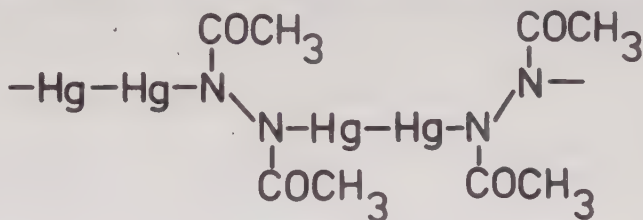
Die relativ schwachen Banden bei 2950, 2912 und 2841 cm^{-1} sind den Valenzschwingungen der Methylgruppen zuzuordnen. Auffällig ist der niedrige Wert der Amid-I-Absorption (hauptsächlich CO-Schwingung) von 1475 cm^{-1} , der auf Polarisierung der CO-Bindung durch die Mercurierung am Stickstoff zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 8,1). Dieser Effekt tritt auch bei mercurierten Amiden auf ¹⁴⁾. Die Banden bei 1397 und 1331 cm^{-1} können asymmetrischen und symmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen, die Absorption bei 703 cm^{-1} der entsprechenden Rockingschwingung zugeordnet werden. NC-, CC- oder NN-Valenzschwingungen erscheinen bei 1002 und 934 cm^{-1} . Die Bande bei 529 cm^{-1} kann einer HgN-Valenzschwingung zugeordnet werden. Im Ramanspektrum der Verbindung tritt die HgN-Valenz bei 432 cm^{-1} auf.

Das Debyeogramm des Diquecksilber(I)-[1,2-diacetyl-hydrazids] ¹³⁾ ist sehr linienreich. Eine Indizierung der Pulveraufnahme gelang nicht. Versuche zur Darstellung von Einkristallen durch Variation der Darstellungsbedingungen mißlingen, da sich das Diquecksilber(I)-[1,2-diacetyl-hydrazid] unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt ¹³⁾.

Überraschend ist die Unempfindlichkeit der Verbindung gegenüber Röntgenstrahlen und ihre thermische Stabilität. Beim Erhitzen auf 250° tritt keine Zersetzung ein.

Auf Grund der vorstehend beschriebenen Ergebnisse und weiterer röntgenografischer Untersuchungen an anderen Diquecksilber(I) - Hydrazinverbin-

dungen im Rahmen dieser Arbeit muß für das Diquecksilber (I)-[1, 2-diacetyl-hydrazid] folgende Kettenstruktur mit angenäherter Transstellung der Acetylgruppen und dreibindigem Stickstoffatom angenommen werden:

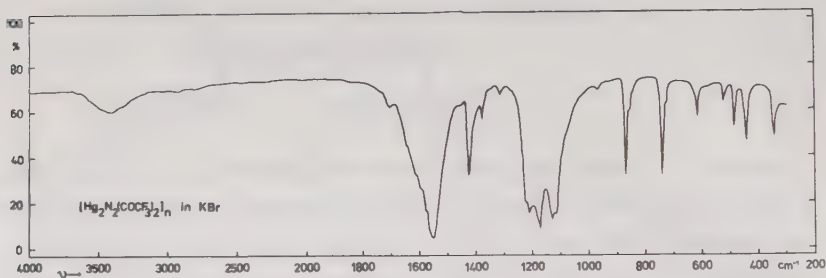


Es stellte sich nun die Frage, ob die Existenz des Diquecksilber (I)-[1, 2-diacetyl-hydrazids] einem besonderen glücklichen Umstand zu verdanken ist, oder ob Quecksilber (I)- Stickstoffverbindungen allgemein aus acylieren Hydrazinen und Diquecksilber (I) - Salzen darstellbar sind. Für den Fall, daß Letzteres zutrifft, war es interessant zu untersuchen, welche weiteren Bedingungen für die Existenz des Bindungssystems Diquecksilber (I) - Stickstoff in diesem Fall erfüllt sein müssen. Deshalb wurde zunächst eine Reihe N, N'-bisacylierter Hydrazine hergestellt und nach obiger Methode mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ umgesetzt.

2.2 N, N'-Bis (trifluoracetyl)-hydrazin

Die Acylierung des Hydrazinhydrats analog STOLLÉ¹²⁾ mittels Trifluoracethanhydrid ergab in ausgezeichneter Ausbeute das in glänzenden Blättchen kristallisierende N, N'-Bis (trifluoracetyl)-hydrazin¹³⁾. Die Umsetzung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung lieferte in 95 % Ausbeute einen rein weißen Niederschlag, dessen analytische Zusammensetzung der für das Diquecksilber (I)-[1, 2-bis (trifluoracetyl)-hydrazid] geforderten entsprach.

	Hg	C	H	N
gef.	61.9	7.93	0.0	4.44
ber. für				
$[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCF}_3)_2]_n$ (623.2)	64.38	7.71	0.0	4.49



IR - Spektrum des $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCF}_3)_2]_n$

Die IR-spektrometrische Untersuchung der Verbindung ergab eine sehr intensive Amid-I-Absorption bei 1553 cm^{-1} . Die ebenfalls sehr starken Banden zwischen 1100 und 1200 cm^{-1} sind den Valenzschwingungen der Trifluormethylgruppen zuzuordnen, während HgN-Valenzschwingungen bei 485 (IR) und 432 cm^{-1} (Ra) auftreten.

Die röntgenografische Untersuchung des mikrokristallinen Pulvers mittels Pulveraufnahmen ließ zunächst eine kubische Elementarzelle vermuten¹³⁾. Bei der Auswertung der Guinieraufnahme stellte sich dann aber heraus, daß einige schwache Reflexe weder kubisch noch tetragonal indizierbar sind. Wenn diese Reflexe nicht auf Verunreinigung der Substanz mit Quecksilber(II)-[1.2-bis(trifluoracetyl)-hydrazid] zurückzuführen sind, besitzt die Elementarzelle des Diquecksilber(I)-[1.2-bis(trifluoracetyl)-hydrazids] eine niedrigere Symmetrie. Versuche mit absolut quecksilber(II)-freien Diquecksilber(I)-Lösungen erbrachten zwar wiederum rein weiße Niederschläge des Diquecksilber(I)-[1.2-bis(trifluoracetyl)-hydrazids], die sich aber bei der röntgenografischen Untersuchung als röntgenamorph erwiesen.

Auch das Diquecksilber (I)-[1, 2-bis(trifluoracetyl)-hydrazid] überrascht durch seine besondere Stabilität gegenüber Strahlung. Beim Erhitzen der Substanz auf 210° tritt ebenfalls keine Zersetzung ein.

2.3 N-p-Toluolsulfonyl-N'-acetyl-hydrazin

N-p-Toluolsulfonyl-N'-acetyl-hydrazin wurde nach FREUDENBERG und BLÜMMEL¹⁵⁾ hergestellt. Die Umsetzung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. Hg_2CO_3 ¹⁶⁾ wurde in verschiedenen Medien untersucht.

Die Umsetzung von N-p-Toluolsulfonyl-N'-acetyl-hydrazin mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ verlief unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Ebenso trat bei der Reaktion von N-p-Toluolsulfonyl-N'-acetyl-hydrazin mit Hg_2CO_3 in CH_3CN metallisches Quecksilber auf. Allerdings scheint es sich hierbei um einen Effekt des Lösungsmittels CH_3CN zu handeln, der allgemein bei Reaktionen des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 in CH_3CN beobachtet wurde. Entweder enthält CH_3CN auf Grund der Herstellungsverfahren Spuren an NH_3 oder CN^- , die sofortige Disproportionierung des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 bewirken, oder CH_3CN selbst bildet mit Quecksilber der Oxidationsstufe +2 so stabile Komplexe, daß ebenfalls die Verschiebung des Disproportionierungsgleichgewichtes erzwungen wird.

Auch die Reaktion von N-p-Toluolsulfonyl-N'-acetyl-hydrazin mit Hg_2CO_3 in absolutem Benzol verlief unter Abscheidung metallischen Quecksilbers.

Nach der Methode von BRODERSEN⁷⁾ konnte in wässriger Lösung durch Verringern der Acidität mittels NaHCO_3 -Lösung bis zum p_{H} 3 ein weißer Niederschlag erhalten werden (bei höherem p_{H} fällt Hg_2CO_3), dessen analytische Zusammensetzung in etwa der geforderten entsprach. Da jedoch bei weiteren Ansätzen die Zusammensetzung der jeweiligen Niederschläge stark differierte, dürfte es sich dabei nicht um eine einheitliche Verbindung handeln. Auf eine nähere Untersuchung wurde deshalb verzichtet.

2.4 N. N'-Bis (2. 4. 6 -trinitro-phenyl)-hydrazin

N. N'-Bis (2. 4. 6-trinitro-phenyl)-hydrazin wurde nach ULLMANN und NADAI ¹⁷⁾ aus 2. 4. 6-Trinitrophenylchlorid und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol hergestellt. Die Umsetzung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Dimethylformamid bei Raumtemperatur verlief unter augenblicklicher Abscheidung von metallischem Quecksilber (vgl. Abschnitt 2. 15).

2.5 N. N'-Bis (p-toluolsulfonyl)-hydrazin

N. N'-Bis (p-toluolsulfonyl)-hydrazin konnte aus p-Toluolsulfonylchlorid und p-Toluolsulfonylhydrazid bei 120° hergestellt werden ¹³⁾. Umsetzungen mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verliefen jedoch sowohl in Wasser bei p_{H} 1,5 als auch in Dimethylformamid unter Abscheidung von metallischem Quecksilber (vgl. Abschnitt 2. 15).

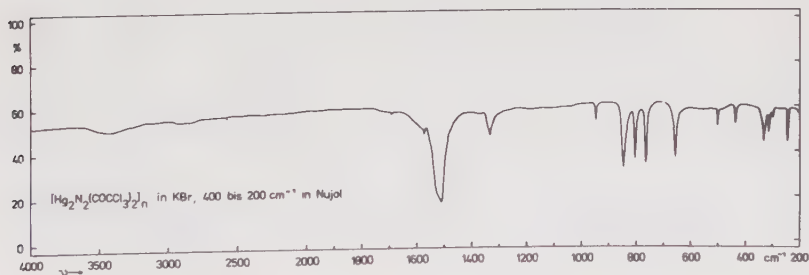
Nach diesen ersten Umsetzungen von Hydrazinderivaten mit Verbindungen des Quecksilbers der Oxydationsstufe +1 war auffällig, daß alle Reaktionen mit aromatisch substituierten Hydrazinen (p-Toluolsulfonyl-, 2. 4. 6-Trinitrophenyl-) unter Abscheidung von metallischem Quecksilber verliefen, während Hydrazinderivate mit kleineren aliphatischen Resten (z. B. Acetyl-) ohne weiteres die entsprechenden Diquecksilber (I)- Verbindungen ergaben. Für dieses Verhalten kann keinesfalls fehlende NH-Acidität der aromatisch substituierten Hydrazine (N. N'-Bis (p-toluolsulfonyl)-hydrazin ist weit acider als N. N'-Diacetylhydrazin) verantwortlich sein. Es war jedoch denkbar, daß die voluminösen aromatischen Reste eine Mercurierung am Stickstoff sterisch behinderten. Prinzipiell könnte Mercurierung auch am Phenylring eingetreten sein, was ebenfalls zur Disproportionierung des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 führen sollte, da Quecksilber (I) - Kohlenstoffverbindungen bis heute unbekannt sind. Weiter kann zu starke Acidität des Hydrazins eine leichte Oxidation der Hydrazingruppierung durch

Quecksilber der Oxydationsstufe +1 und damit dessen Reduktion bewirken. Um Klarheit über die tatsächlichen Verhältnisse zu erhalten, werden im folgenden systematisch hinsichtlich der Größe und der elektronenziehenden Wirkung des Acylrestes variierte Hydrazinderivate mit Diquecksilber (I) - Verbindungen umgesetzt.

2.6 N. N'-Bis (trichloracetyl)-hydrazin

N. N'-Bis (trichloracetyl)-hydrazin konnte in schlechten Ausbeuten aus Trichloracetanhydrid und Hydrazinhydrat hergestellt werden ¹³⁾. Die Umsetzung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung ergab durch Verrin- gern der Acidität bis pH 3 in vollständigem Umsatz einen weißen Nieder- schlag, der folgende Zusammensetzung aufwies:

	Hg	C	H	N
gef.	55.65	6.55	0.35	3.81
ber. für $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCCl}_3)_2]_n$	55.57	6.95	0.0	3.88
(721.95)				



IR - Spektrum des $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCCl}_3)_2]_n$

Im IR-Spektrum des Diquecksilber(I)-[1,2-bis(trichloracetyl)-hydrazids] tritt die Amid-I-Absorption bei 1513 cm^{-1} auf. Die Valenzschwingungen der Trichlormethylgruppe erscheinen bei $806/767$ (nicht mehr entartete $\nu_{\text{as}}\text{CCl}_3$) und 440 ($\nu_{\text{s}}\text{CCl}_3$) cm^{-1} . Die CCl_3 -Deformationen können den Banden bei 313 und 244 cm^{-1} zugeordnet werden. CC-, CN- und NN-Valenzschwingungen liegen bei 949 und 848 cm^{-1} . HgN-Valenzschwingungen treten bei 506 (IR) und 450 cm^{-1} (Ra) auf. Auffällig ist die sehr starke Vereinfachung des IR-Spektrums des Diquecksilber(I)-[1,2-bis(trichloracetyl)-hydrazids] gegenüber dem des nichtmercurierten Hydrazins¹³⁾ sowie die sehr starke Erniedrigung der Carbonylfrequenz um 189 Wellenzahlen auf 1513 cm^{-1} (Abschnitt 8.1).

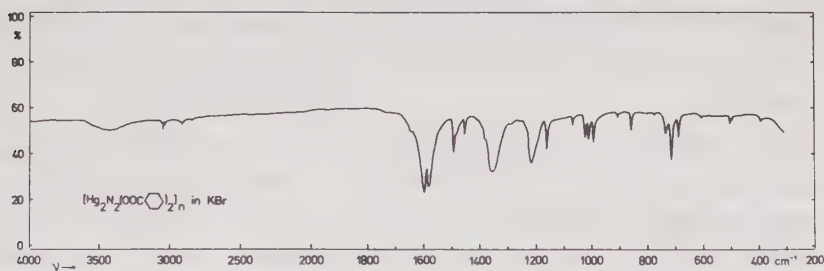
Die Substanz ist thermisch bis über 200° stabil und wird auch durch Röntgenstrahlen nicht zersetzt. Ein Vergleich der Pulveraufnahmen der Diquecksilber(I)-Verbindung des N,N'-Diacetylhydrazins mit denen des N,N'-Bis(trifluoracetyl)-hydrazins und des N,N'-Bis(trichloracetyl)-hydrazins zeigt¹³⁾, daß die Diquecksilber(I)-Hydrazinketten jeweils sehr verschieden voneinander im Gitter angeordnet sein müssen; diese Tatsache findet durch den unterschiedlichen Raumbedarf der Acylgruppen ihre Erklärung.

2.7 N,N'-Bis(carbophenoxy)-hydrazin

Wegen der sehr geringen Löslichkeit des N,N'-Bis(carbophenoxy)-hydrazins in Wasser wurde die Umsetzung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Dimethylformamid vorgenommen. Beim Vereinigen von bei 20° gesättigten Lösungen der Reaktanten in Dimethylformamid tritt keine sichtbare Reaktion ein. Nach mehrstündigem Stehen der Lösung scheidet sich in etwa 15 % Ausbeute ein rein gelb gefärbter Feststoff aus, dessen analytische Untersuchung folgendes Ergebnis hatte:

	Hg	C	H	N
gef.	59.6	25.16	1.57	4.71
ber. für $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2]_n$				
(671.2)	59.77	25.07	1.49	4.17

Das Diquecksilber (I)- $[1, 2\text{-bis}(\text{carbophenoxy})\text{-hydrazid}]$ ist vollkommen beständig. Beim Erhitzen tritt ab 126° langsame Zersetzung unter Abgabe von metallischem Quecksilber ein.



IR - Spektrum des $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2]_n$

Im IR-Spektrum der Verbindung erscheinen die aromatischen CH-Valenzschwingungen recht intensitätsschwach bei 3049 und 3033 cm^{-1} . Die Carbonylabsorption der Estergruppierung ist in zwei starke Banden bei 1600 und 1583 cm^{-1} aufgespalten. Die 'out-of-plane-bending' - Schwingung der aromatischen CH-Bindungen erscheint bei den für monosubstituierten Aromaten charakteristischen Werten von 688 und 713 cm^{-1} . Die Banden bei 1455 und 1493 cm^{-1} entsprechen Skelettschwingungen des Phenylrings, während die Absorption bei 1216 cm^{-1} der CO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. NN- und NC-Valenzschwingungen treten bei 858 und 993 cm^{-1} auf, die entsprechende HgN-Schwingung erscheint recht schwach bei 504 cm^{-1} .

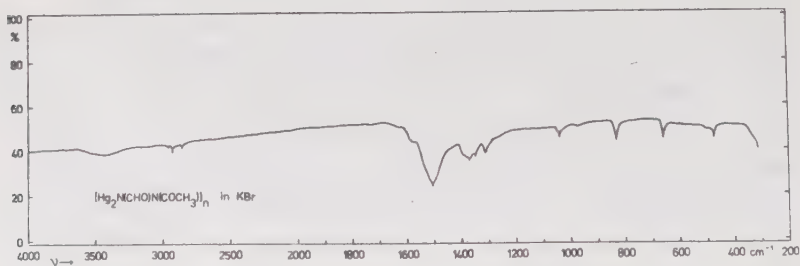
Die Verbindung Diquecksilber (I)-[1,2-bis(carbophenoxy)-hydrazid] wurde röntgenografisch mittels Pulveraufnahmen untersucht. Das Resultat wird in Abschnitt 3.1 näher dargelegt.

2.8 N-Formyl-N'-acetyl-hydrazin

N-Formyl-N'-acetyl-hydrazin konnte in über 70 % Ausbeute aus Formylhydrazid ¹⁸⁾ und Acetanhydrid nach den Angaben von HELLER ¹⁹⁾ dargestellt werden. Die Umsetzung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgte nach BRODERSEN ⁷⁾. Beim Abpuffern der wässrigen Lösung bis pH 4 bildete sich in 96 % Ausbeute ein hellgrüner Niederschlag mit folgender Zusammensetzung:

	Hg	C	H	N
gef.	78.9	7.40	1.12	5.75
ber. für $[\text{Hg}_2\text{N}(\text{CHO})\text{N}(\text{COCH}_3)]_n$				
(501.2)	80.1	7.18	0.80	5.59

Beim Erhitzen erleidet die Substanz ab 96° langsame Zersetzung, während sie bei Raumtemperatur im Dunkeln monatelang ohne Quecksilberabscheidung beständig ist.



IR - Spektrum des $[\text{Hg}_2\text{N}(\text{CHO})\text{N}(\text{COCH}_3)]_n$

CH-Valenzschwingungen erscheinen im IR-Spektrum bei 2956, 2917 und 2851 cm^{-1} . Deformationsschwingungen der Methylgruppe treten bei 1370 und 1310 cm^{-1} auf, während die entsprechende Rockingschwingung bei 655 cm^{-1} liegt. Die intensive Bande bei 1506 cm^{-1} entspricht der Carbonylschwingung, die Absorptionen der CC-, NC- und NN-Bindungen liegen bei 1038, 975 und 827 cm^{-1} . HgN-Valenzen können den Peaks bei 471 und 503 cm^{-1} zugeordnet werden.

Bei röntgenografischen Untersuchungen erwies sich das Diquecksilber (I)-
[1-formyl-2-acetyl-hydrazid] als röntgenamorph.

2.9 N, N'-Bis (formyl)-hydrazin

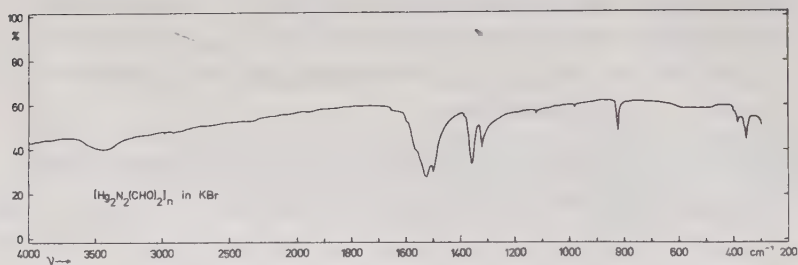
N, N'-Bis (formyl)-hydrazin wurde nach SCHÄFER und SCHWAN ¹⁸⁾ aus überschüssigem Ameisensäureäthylester und Hydrazinhydrat in abgeschmolzenen Ampullen bei 110° in 57 % Ausbeute hergestellt. Die in langen Prismen kristallisierende Substanz hat einen Festpunkt von 162° (loc. cit. 18) Fp. 159°) und reduziert in der Wärme eine ammoniakalische Ag^+ -Lösung zu metallischem Silber. Um so erstaunlicher ist, daß beim Umsetzen äquimolarer Mengen von N, N'-Bis (formyl)-hydrazin und $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung keine Reduktion des Quecksilbers der Oxydationsstufe +1 eintritt. Beim Abstumpfen der Lösung mittels 5 % NaHCO_3 -Lösung bis pH 5 fiel in vollständigem Umsatz ein gelber Niederschlag aus, dessen analytische Untersuchung folgendes Ergebnis hatte:

	Hg	C	H	N
gef.	80,2	5,01	0,76	6,07
ber. für $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{CHO})_2]_n$	82,35	4,92	0,41	5,75

(487,2)

Das zunächst gelbe Diquecksilber (I)-**[1, 2-bis (formyl)-hydrazid]** wird nach wenigen Tagen ockerfarbig und nimmt im Verlauf einiger Wochen eine dunkle

Umbräufärbung an, was auf eintretende Zersetzung unter Quecksilberabscheidung schließen läßt.



IR - Spektrum des $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{CHO})_2]_n$

Im IR-Spektrum erscheint die Carbonylabsorption bei 1518 cm^{-1} . Die CN- und NN-Valenzschwingungen treten bei 976 und 816 cm^{-1} auf. Es sind weder HgN-Valenzen im erwarteten Bereich von 400 bis 600 cm^{-1} noch CH-Valenzen bei etwa 2950 cm^{-1} zu erkennen (letztere u. U. sehr intensitätsschwach).

Röntgenografische Untersuchungen des Diquecksilber(I)- $[1,2\text{-bis}(\text{formyl})\text{-hydrazids}]$ ergaben recht linienreiche Guinieraufnahmen. Indizierungsversuche blieben ohne Erfolg.

Auch bei Umsetzungen von formylsubstituierten Hydrazinen mit Diquecksilber(I) - Salzen kommt der lange bekannte Reaktivitätsunterschied zwischen C- und N-formylierten Verbindungen zum Ausdruck. Diquecksilber(I)- $[1,2\text{-bis}(\text{formyl})\text{-hydrazid}]$ und Diquecksilber(I)- $[1\text{-formyl-2-acetyl-hydrazid}]$ sind vollkommen beständige Verbindungen. Reduktion des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 durch die Formylgruppe tritt nicht ein.

2. 10 N, N'-Bis (carboethoxy)-hydrazin

Versuche zur Darstellung der Diquecksilber (I) - Verbindung des N, N'-Bis (carboethoxy)-hydrazins wurden in verschiedenen Lösungsmitteln unternommen. Sowohl in einem Gemisch aus Dimethylformamid und Acetonitril als auch in Äthanol/Wasser konnten nur mit metallischem Quecksilber verunreinigte Niederschläge erhalten werden. In Dimethylformamid als Lösungsmittel waren zwar weiße Niederschläge erhältlich, deren analytische Zusammensetzung jedoch nicht der für das Diquecksilber (I)-[1, 2-bis(carboethoxy)-hydrazid] geforderten entsprach ¹³⁾. Umsetzungen von N, N'-Bis (carboethoxy)-hydrazin und $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser ergaben bereits bei pH 3 Ausfällung metallischen Quecksilbers.

2. 11 Phthalsäurehydrazid

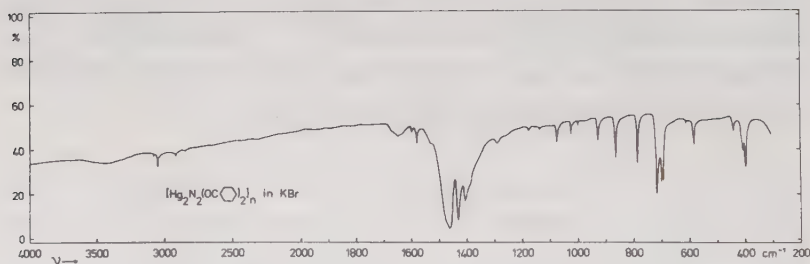
Phthalsäurehydrazid wurde nach FÖRSTERLING ²⁰⁾ hergestellt und mit Kalilauge in das gut wasserlösliche Monokaliumsalz übergeführt. Die Umsetzung des Phthalsäurehydrazidmonokaliumtetrahydrats bei pH 7 mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ergab einen stark mit metallischem Quecksilber verunreinigten Niederschlag, der nicht weiter untersucht wurde (vgl. Abschnitt 2. 15).

2. 12 N, N'-Bis (benzoyl)-hydrazin

Wegen der zu geringen Löslichkeit von aromatisch substituierten Hydrazinen in Wasser wurde auch beim N, N'-Bis (benzoyl)-hydrazin die Umsetzung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Dimethylformamid vorgenommen. Beim Vereinigen äquimolarer gesättigter Lösungen fiel nach einstündigem Stehen in 30 % Ausbeute ein weißer Niederschlag mit folgender Zusammensetzung aus:

	Hg	C	H	N
gef.	61,8	27,12	2,30	4,54
ber. für $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2]_n$				
(639,4)	62,74	26,29	1,57	4,39

Die Substanz Diquecksilber (I)- $[1,2\text{-bis}(\text{benzoyl})\text{-hydrazid}]$ ist thermisch bis über 200° beständig.



IR - Spektrum des $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2]_n$

Im IR-Spektrum des Diquecksilber (I)- $[1,2\text{-bis}(\text{benzoyl})\text{-hydrazids}]$ treten die aromatischen CH-Valenzschwingungen bei 3076, 3049 und 3022 (sh) auf. Die entsprechende 'out-of-plane-bending' - Schwingung erscheint aufgespalten bei 693/700 und 716 cm^{-1} (monosubstituierter Aromat). Die Bande bei 1459 cm^{-1} entspricht der Carbonylvalenzschwingung, die Absorptionen bei 1430 und 1403 cm^{-1} müssen Gerüstschwingungen des Aromaten zugeordnet werden. NN-, NC- und CC-Valenzschwingungen erscheinen bei 862, 926 und $1023\text{ (997)}\text{ cm}^{-1}$. Die Absorptionen bei 438 und 582 cm^{-1} entsprechen den HgN-Valenzschwingungen.

Die Guinieraufnahme des Diquecksilber (I)- $[1,2\text{-bis}(\text{benzoyl})\text{-hydrazids}]$ ist so linienreich, daß eine Indizierung nicht versucht wurde.

2.13 Ammoniumsalz der Hydrazin-N, N'-bissulfonsäure

MEUWSEN und TISCHER ²¹⁾ fanden 1955, daß beim Vereinigen wässriger Lösungen des Ammoniumsalzes der Hydrazin-N, N'-bissulfonsäure ²²⁾ und des $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein gelber Niederschlag entsteht. In ihrer Arbeit fehlt jedoch eine Untersuchung der Verbindung. Nach den vorstehend beschriebenen Experimenten mit elektronenziehend substituierten Hydrazinen und Diquecksilber(I) - Salzen, die oft unter Bildung einer Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindung verliefen, war auch in diesem Fall die Entstehung der entsprechenden Verbindung möglich. Bei der Umsetzung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit dem Ammoniumsalz der Hydrazin-N, N'-bissulfonsäure sind jedoch folgende Reaktionsmöglichkeiten vorhanden:

1. Austausch von NH_4^+ gegen $1/2 \text{Hg}_2^{++}$ unter Bildung des Diquecksilber(I)-Salzes der Hydrazin-N, N'-bissulfonsäure der Zusammensetzung $\text{N}_2\text{H}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2$
2. Mercurierung am Stickstoffatom unter Entstehung einer Diquecksilber(I)-Hydrazinkette der Zusammensetzung $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2]_n$
3. Sowohl Austausch von NH_4^+ gegen $1/2 \text{Hg}_2^{++}$ als auch Mercurierung am Stickstoff unter Bildung einer Verbindung $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2]_n$.

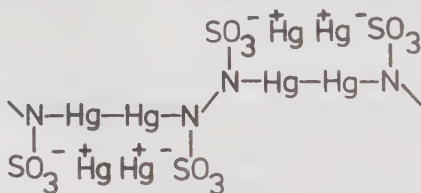
Bei der Umsetzung der Reaktanten im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, der sich innerhalb von Sekunden unter Bildung von Schwefeldioxid und metallischem Quecksilber zersetzt. Erst bei Verwendung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Ammoniumsalz der Hydrazin-N, N'-bissulfonsäure im stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 ist der gelbe Niederschlag beständig. Es ist bei der Umsetzung wichtig, Quecksilber der Oxidationsstufe +1 in geringem Überschuß vorliegen zu haben. Beachtet man das stöchiometrische Verhältnis von 2 : 1 und gibt die Lösung des

Hydrazinderivates zum vorgelegten Diquecksilber (I)-nitrat, läßt sich die gelbe Verbindung vollkommen unzersetzt isolieren. Bei inverser Arbeitsweise zersetzt sich der Niederschlag immer unter Bildung von Schwefeldioxid und metallischem Quecksilber.

Die analytische Untersuchung hatte folgendes Ergebnis:

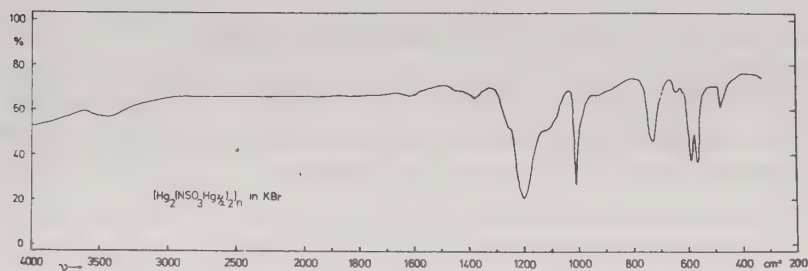
	Hg	H	N
gef.	82.1	0.4	2.79
ber. für $N_2H_2(SO_3Hg_{2/2})_2$	67.85	0.34	4.73
ber. für $[Hg_2N_2(SO_3NH_4)_2]_n$	64.16	1.26	8.96
ber. für $[Hg_2N_2(SO_3Hg_{2/2})_2]_n$	80.88	0.0	2.82

Der a priori wahrscheinlichste Reaktionsweg ist der unter 1. beschriebene, also Austausch von NH_4^+ gegen $1/2 Hg_2^{++}$. Die gefundenen Analysenwerte stimmen jedoch mit den für die Zusammensetzung $[Hg_2N_2(SO_3Hg_{2/2})_2]_n$ (Reaktionsweg 3) berechneten gut überein. In Übereinstimmung mit den im Abschnitt 3.2 näher dargelegten röntgenografischen Untersuchungsergebnissen muß die Verbindung deshalb folgenden Aufbau besitzen:



Die Hg_2^{++} - Kationen können sowohl Sulfonsäurereste innerhalb einer Diquecksilber (I) - Hydrazinkette als auch zwei Ketten miteinander verbinden.

Die Verbindung $[Hg_2N_2(SO_3Hg_{2/2})_2]_n$ zersetzt sich selbst im Dunkeln innerhalb weniger Tage unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.



IR - Spektrum des $\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2 \right]_n$

Im IR-Spektrum treten nur wenige Banden auf, deren Zuordnung folgender Tabelle entnommen werden kann, in der die mercurierte Verbindung ähnlichen nicht mercurierten Substanzen gegenüber gestellt ist.

Schwingung	FSO_3^-	NH_2SO_3^-	$\text{N}_2\text{H}_2(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$	$\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2 \right]_n$
$\nu_s \text{ SO}_3$	1082	1051	1034	1013
$\delta_s \text{ SO}_3$	566	564	562	565
$\nu \text{ SF(N)}$	786	813	734	729
$\nu_{as} \text{ SO}_3$	1287	1251/1191	1211	1201/1130
$\delta_{as} \text{ SO}_3$	592	591	593	589
$\rho \text{ SO}_3$	409	401	422	-
$\nu \text{ NN}$	-	-	958	926
$\nu \text{ HgN}$	-	-	-	479

Auch hier ist der Effekt der Verschiebung von Valenzschwingungen nach niedrigeren Wellenzahlen durch die Mercurierung (Quecksilber fungiert als schwacher Elektronendonator) zu erkennen, während elektronenziehende Gruppen (z.B. Fluor) eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen bewirken. Verständlicherweise bleibt verschieden elektronegative Substitution

ohne Einfluß auf die Lage der Deformationsschwingungen.

Ramanspektrometrische Untersuchungen des $\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2 \right]_n$ konnten nicht durchgeführt werden, da sich die Substanz im Laserstrahl innerhalb weniger Sekunden unter Aufzischen völlig zersetzte.

2.14 Farbigkeit der Diquecksilber(I)-Hydrazinketten

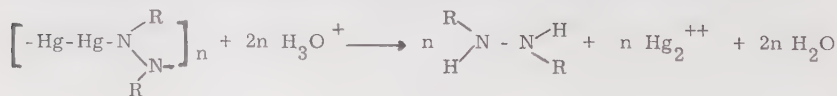
Die Farbe der dargestellten Diquecksilber(I)-Hydrazinketten ändert sich charakteristisch mit wechselndem R am Acylrest $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$

-R	CF_3	CCl_3	C_6H_5	H	H/CH_3	CH_3	OC_6H_5
Farbe	weiß	weiß	weiß	gelb	grün	orange	zitronengelb

Stark elektronenziehende Reste an der Acylgruppe bedingen weiße Verbindungen, mit abnehmender elektronenziehender Wirkung des Restes R vertieft sich die Farbe bis kräftig orange, um letztlich bei stärker elektronenschiebenden Resten wieder zu verblassen.

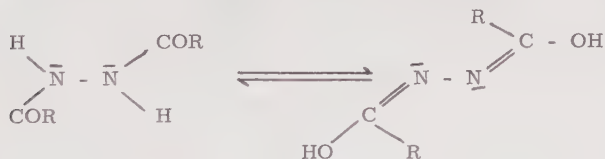
2.15 Ergebnis der Umsetzungen von Diquecksilber(I) - Verbindungen mit Hydrazinen

Alle Diquecksilber(I)-Hydrazinverbindungen sind in üblichen Lösungsmitteln absolut unlöslich. In verdünnter Salpetersäure lösen sie sich in Umkehrung der Bildungsleichung:



Beim Versetzen mit Chloridionen kann aus diesen Lösungen quantitativ Hg_2Cl_2 gefällt werden. Alle Diquecksilber (I)-Hydrazinverbindungen sind sehr empfindlich gegenüber alkalischen Lösungen. Es tritt sofortige Disproportionierung des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 ein. Die Verbindungen besitzen im Normalfall eine außerordentliche thermische Stabilität, auch beim Verpressen mit KBr bei einem Druck von 10 to tritt keine Zersetzung ein. Bezüglich der Existenz des Systems Diquecksilber (I) - Stickstoff bei Diquecksilber (I) - Hydraziden lassen sich die Versuchsergebnisse folgendermaßen zusammenfassen:

Der pK-Wert des Hydrazins muß für eine erfolgreiche Umsetzung mit Diquecksilber (I) -Salzen innerhalb einer gewissen Spanne liegen. Bei fehlender NH-Acidität reagiert Quecksilber der Oxidationsstufe +1 unter Disproportionierung, bei zu starker NH-Acidität tritt Reduktion durch die Hydrazingruppierung unter Entstehung metallischen Quecksilbers einerseits und eines oxidierten Hydrazinderivats andererseits (vermutlich Azoacylverbindung) ein. Sterische Hinderung durch große organische Reste spielt bei der Mercurierung am Stickstoffatom eine untergeordnete Rolle, zumindest solange diese nicht direkt am Stickstoff gebunden sind. MÜLLER²³⁾ vertritt die Ansicht, daß N,N'-Bisacyl-hydrazine bei ihren Metallverbindungen in der Enolform nach folgendem Gleichgewicht reagieren:



Das trifft zumindest für die Umsetzung mit Diquecksilber (I) - Verbindungen nicht zu, da Quecksilber der Oxidationsstufe +1 mit Enolen unter augenblicklicher Disproportionierung reagiert (vgl. auch Abschnitte 6.6 u. 7.2)

Alle bisher erhaltenen Diquecksilber (I)-Hydrazide liegen in Ketten mit dreibindigen Stickstoffatomen vor.

3. Röntgenografische Untersuchungen an Diquecksilber (I) - Hydraziden

3.1. Diquecksilber (I)-[1.2-bis(carbophenoxy)-hydrazid]

Die Guinieraufnahme des Diquecksilber (I)-[1.2-bis(carbophenoxy)-hydrazids] läßt sich tetragonal indizieren:

$10^5 \sin^2 \delta$ gef.	Intensität	hkl	$10^5 \sin^2 \delta$ ber.
231	sst	100	231
924	sst	200	923
2080	sst	300	2076
2595	s	311	2629
2901	m	003	2898
3194	m	222	3134
3706	sst	400	3691
4055	s	213	4052
4297	st	322	4287
5790	sst	500/430	5768
6061	st	204	6075
7388	ss	440	7382
8316	sst	600	8305
10648	sst	631	10703
11319	sst	700	11304
13038	ss	534	12996
14768	st	800	14765
16221	m	426	16206

Besondere Auslöschungsbedingungen sind nicht ersichtlich.

Aus diesen Werten berechnen sich die Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle zu

$$\begin{aligned} a &= b = 16,05 \text{ \AA} \\ c &= 13,58 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Dichte des Diquecksilber (I)-[1, 2-bis(carbophenoxy)-hydrazids] wurde pyknometrisch in Brombenzol bestimmt

$$\rho_{\text{pyk}} = 2,74 \pm 0,12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

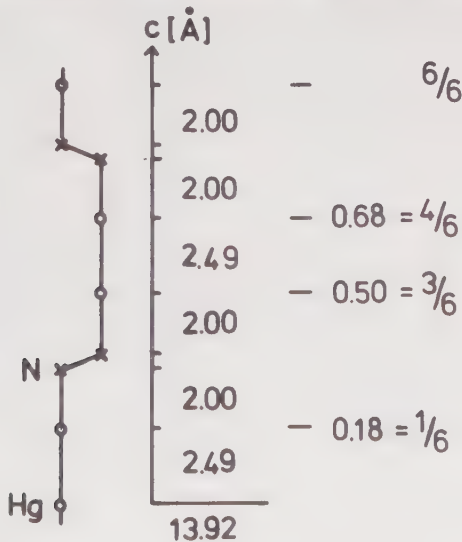
Daraus berechnet sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu

$$z = 8,57$$

Mit $z = 8$ ergibt sich die Röntgengichte

$$\rho_{\text{rö}} = 2,56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

Der aus der Guinieraufnahme mittels Ausgleichsrechnung erhaltene Wert der Gitterkonstanten in c-Richtung von $13,58 \text{ \AA}$ stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem abgeschätzten Identitätsabstand einer transständig mercurierten Diquecksilber (I)-Hydrazinkette von $13,92 \text{ \AA}$ überein:



Dabei werden ein Hg-Hg-Abstand von $2.49 \text{ \AA}$, ein Hg-N-Abstand von $2.00 \text{ \AA}$, ein N-N-Abstand von $1.42 \text{ \AA}$ ²⁴⁾ und ein Hg-N-N-Winkel von 109° zugrunde gelegt.

Aus der Zahl der Formeleinheiten und der Kettenanordnung der Substanz in c-Richtung ergibt sich, daß in jeder Elementarzelle vier Diquecksilber(I)-Hydrazinketten parallel zueinander angeordnet sein müssen. Auch das Auftreten des 003 - Reflexes als einzigem intensivem 001 - Reflex erklärt sich zwanglos aus der Sechstelung der Gitterkonstanten bei der Besetzung mit Quecksilberatomen, was aus obiger Skizze ersichtlich ist.

3.2 Diquecksilber(I) -Verbindung der Hydrazin-N. N'-bissulfonsäure

Die Guinieraufnahme des $\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2 \right]_n$ läßt sich kubisch indizieren.

$10^4 \cdot \sin^2 \delta_{\text{gef.}}$	$h^2 + k^2 + l^2$	$10^4 \cdot \lambda^2 / 4a^2$	hkl	Intensität
163	5	32.60	210	s
200	6	33.33	211	m
265	8	33.16	220	st
373	11	33.86	311	sst
429	13	33.02	320	m
527	16	32.95	400	st
637	19	33.52	331	sst
730	22	33.20	332	m
803	24	33.44	422	s
921	27	34.12	511/333	st
1058	32	33.08	440	sst
1294	40	34.05	620	m
1478	44	33.58	622	st
1744	52	33.54	640	ss
1804	54	33.40	721/633/552	m
1850	56	33.03	642	ss
2116	64	33.07	800	sst
2708	81	33.43	900	m
2871	86	33.39	921	m
2974	89	33.42	922	m

Mit einem gemittelten Wert für $10^4 \cdot \lambda^2 / 4a^2$ von 33,29 berechnet sich die kubische Gitterkonstante zu

$$a = 13,36 \text{ \AA}.$$

Auch dieser Wert stimmt gut mit dem für eine Diquecksilber (I) - Hydrazinkette berechneten überein (Abschnitt 3.1). Die gefundenen Reflexe gestatten mit Hilfe der Netzebenenstatistik die weitere Aussage, daß die Verbindung $\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2 \right]_n$ ein kubisch primitives Gitter besitzt.

Die bereits von der Zersetzung im Laserstrahl her bekannte Empfindlichkeit des $\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2 \right]_n$ trat auch bei den röntgenografischen Untersuchungen zu Tage. Bei mehrstündiger Bestrahlung der Substanz erscheinen neue Reflexe, deren Intensität mit zunehmender Bestrahlungsdauer zunimmt, während die Intensität der primär gefundenen Reflexe etwa gleich bleibt. Diese neu auftretenden und auf Zersetzung des

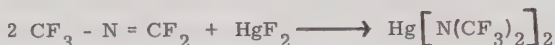
$\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2 \right]_n$ beruhenden Reflexe sind eindeutig der Verbindung Hg_2SO_4 zuzuordnen (vgl. Abschnitt 6).

Es ist deshalb für die röntgenografische Untersuchung von Bedeutung, sowohl eine frisch hergestellte Substanz zu verwenden als auch die Bestrahlungsdauer möglichst gering zu halten.

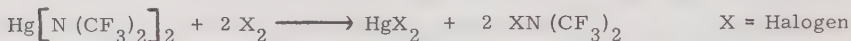
4. Umsetzungen von 2-Azapropenen mit Diquecksilber (I)-Verbindungen

4.1 Allgemeines

YOUNG ²⁵⁾ gelang 1958 die Darstellung des Quecksilber (II)-bis(trifluormethyl)-amids durch Addition von HgF_2 an Perfluoro-2-azapropen:



Die physikalischen Daten der Verbindung (Fp. $17,5^\circ$, Kp. 127°) lassen auf einen molekularen Aufbau schließen. Quecksilber (II)-bis(trifluormethyl)-amid eignet sich hervorragend zur Übertragung der Bis(trifluormethyl)-aminogruppe, wie Umsetzungen mit Halogenen zu N-Halogen-bis(trifluormethyl)-aminen demonstrieren ²⁵⁾ :



Da die Addition von HgF_2 an entsprechend fluoriierte Azomethine eine vielseitig anwendbare Methode zur Herstellung von Quecksilber (II) - Stickstoffverbindungen darstellt ^{26, 27)}, lag es nahe, die Synthese ähnlicher Diquecksilber (I) - Verbindungen durch Einschlebung von Diquecksilber (I) - Halogeniden in die CN -Doppelbindung von perhalogenierten Azomethinen zu versuchen.

4.2 Perchloro-2-azapropen

4.32 g (20,0 mMol) $\text{CCl}_3 - \text{N} = \text{CCl}_2$ wurden mit 4.72 g (10,0 mMol) Hg_2Cl_2 im Bombenrohr umgesetzt. Bei Raumtemperatur tritt keine Reaktion ein (auch keine Disproportionierung des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1). Selbst nach dreistündigem Erhitzen auf 100° hatte noch keine Reaktion stattgefunden. Daraufhin wurde die Temperatur im Verlauf von

40 Stunden von 100° auf 130° erhöht. Nach dem Öffnen des abgekühlten Bombenrohrs konnte sowohl $\text{CCl}_3\text{-N} = \text{CCl}_2$ als auch Hg_2Cl_2 (Debyeogramm) unverändert isoliert werden.

4.3 Perfluoro-2-azapropen

YOUNG²⁵⁾ synthetisierte $\text{CF}_3\text{-N} = \text{CF}_2$ durch Pyrolyse von $(\text{CF}_3)_2\text{NCOF}$:



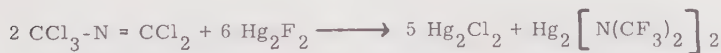
Wir versuchten $\text{CF}_3\text{-N} = \text{CF}_2$ durch Fluorierung von $\text{CCl}_3\text{-N} = \text{CCl}_2$ herzustellen. Als Fluorierungsmittel wurden Hg_2F_2 und KF verwendet.

Bei der Fluorierung von $\text{CCl}_3\text{-N} = \text{CCl}_2$ mit KF nach



im Autoklaven bei 100° ergaben sich nur sehr geringe Ausbeuten an Perfluoro-2-azapropen.

Hg_2F_2 reagiert dagegen bei Raumtemperatur äußerst heftig mit $\text{CCl}_3\text{-N} = \text{CCl}_2$ unter Weißfärbung (Hg_2Cl_2) und Entstehung eines Gases ($\text{CF}_3\text{-N} = \text{CF}_2$ Kp. -32°). Die Füllung der Bombenrohre muß deshalb bei niedriger Temperatur erfolgen. Zunächst versuchten wir Fluorierung des $\text{CCl}_3\text{-N} = \text{CCl}_2$ mit Hg_2F_2 und Umsetzung des entstandenen $\text{CF}_3\text{-N} = \text{CF}_2$ in einer Reaktion bei Verwendung der dreifachen molaren Menge von Hg_2F_2 durchzuführen:



Umgesetzt wurden 2,16 g (20.0 mMol) $\text{CCl}_3\text{-N} = \text{CCl}_2$ mit 13.2 g (60.0 mMol) Hg_2F_2 im Bombenrohr bei 100° . Nach zwanzigstündiger Reaktionsdauer ereignete sich beim Öffnen des Rohres eine heftige Explosion. In der Guinieraufnahme des dennoch isolierten Reaktionsproduktes treten sehr stark die Reflexe des Hg_2Cl_2 auf, während die Linien des Hg_2F_2 nur noch sehr schwach in Erscheinung treten. Es sind jedoch zusätzliche Reflexe vorhanden, die einwandfrei das Entstehen einer weiteren mercurierten Verbindung belegen. Beim Verreiben des Reaktionsprodukts mit Wasser tritt ein stechender Geruch auf, und die zunächst hellgelbe Farbe der Substanz vertieft sich. Dieselben Eigenschaften fand YOUNG ²⁵⁾ beim $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$.

Obwohl alle Versuche dafür sprechen, daß die Reaktion von Hg_2F_2 mit $\text{CF}_3\text{-N} = \text{CF}_2$ in der gewünschten Weise verläuft, mußten die Experimente in diesem Stadium abgebrochen werden, da uns keine weitere Menge Perchloro-2-azapropen wegen dessen großer Toxizität zur Verfügung gestellt werden konnte.

5. Umsetzung primärer Amine mit Diquecksilber (I) - Salzen

Bei den vorstehend beschriebenen Reaktionen von Hydrazinderivaten mit Diquecksilber (I) - Salzen ergab sich als eine Grundbedingung für die Stabilität des Bindungssystems Diquecksilber (I) - Stickstoff eine durch elektronenziehende Gruppen verminderte Basizität des Hydrazinstickstoffs. Es lag deshalb nahe, die allgemeine Gültigkeit dieser Voraussetzung auch durch Reaktionen von NH-acidifizierten Aminen mit Diquecksilber (I) - Salzen zu belegen. Bei Verwendung von primären Aminen sollten dabei Verbindungen des Typs $\left[-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{R} \end{smallmatrix} \right]_n$ oder $\left[-\text{Hg}-\text{Hg}-\overset{+}{\text{NH}_2}- \right]_n$ mit drei- bzw. vierbindigem Stickstoffatom entstehen.

5.1 Trifluoracetamid

Trifluoracetamid wurde nach GRÜTTNER ²⁸⁾ dargestellt. Beim Vereinigen wässriger Lösungen äquimolarer Mengen von CF_3CONH_2 und $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trat keine sichtbare Reaktion ein. Auf Verringern der Acidität der Lösung mittels 5 % NaHCO_3 -Lösung fiel ein stark grau gefärbter Niederschlag aus.

In flüssigem Zustand (Fp. 75°) liegt Trifluoracetamid in Form eines Gemisches von Mono- und Polymeren vor. Zu geschmolzenem Trifluoracetamid wurde in einem weiteren Versuch Diquecksilber (I)-acetat gegeben. Die Reaktion verlief nicht wie erhofft nach der Gleichung



sondern unter augenblicklicher Abscheidung fein verteilten metallischen Quecksilbers.

5.2 Methansulfonsäureamid

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ wurde aus $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ nach HELFERICH ²⁹⁾ hergestellt. Äquimolare Mengen $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und Hg_2CO_3 wurden in Benzol umgesetzt. Dabei schied sich unter langsamer CO_2 -Entwicklung ein dunkelgrauer Niederschlag ab, der sich durch mehrtägiges Rühren unter Luftabschluß deutlich heller verfärbte (siehe Abschnitt 5.3).

5.3 Fluorsulfurylamid

Fluorsulfurylamid konnte durch Fluorierung von Chlorsulfuryl-isocyanat mit SbF_3 ³⁰⁾ und Hydrolyse des entstandenen Fluorsulfurylisocyanats bei -5° in Dioxan erhalten werden ³¹⁾. Fluorsulfurylamid (Fp. 8° , Kp. ₁₂ 88°) zersetzt sich in Wasser bei Raumtemperatur äußerst langsam, bei 80° dagegen schlagartig.

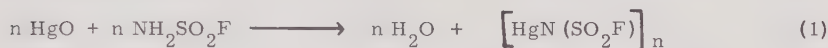
In einem ersten Versuch wurden 0,99 g (10,0 mMol) FO_2SNH_2 bei 0° in Wasser gelöst (pH 2) und zu einer wässrigen Lösung von 2,80 g (5,00 mMol) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Selbst bei 0° schied sich augenblicklich metallisches Quecksilber ab.

In weiteren Umsetzungen wurden 0,99 g (10,0 mMol) FO_2SNH_2 in etwa 50 ml absolutem Benzol mit 2,30 g (5,00 mMol) Hg_2CO_3 umgesetzt. Unter starker CO_2 -Entwicklung schied sich ein stark mit metallischem Quecksilber verunreinigter Niederschlag ab, der nach mehrstündigem Rühren unter Luftabschluß vollkommen farblos wurde. Die analytische Untersuchung des weißen Feststoffes ergab, daß sowohl Quecksilber der Oxidationsstufe +1 als auch Quecksilber der Oxidationsstufe +2 enthalten ist.

	Hg_2^{++}	Hg^{++}	H	N
gef.	58,4	15,1	0,76	3,12
ber. für $\text{Hg}_2(\text{NHSO}_2\text{F})_2$	67,16	0,0	0,33	4,69
(597,4)				

Im IR-Spektrum des Feststoffs treten starke Banden auf, die Schwingungen einer mercurierten -NH_2^+ -Gruppe und des Fluorsulfatanions zugeordnet werden können. Um Klarheit über den Verlauf der Reaktion zu erlangen, wurde daraufhin die Umsetzung von Fluorsulfurylamid mit Quecksilber(II)-oxid untersucht.

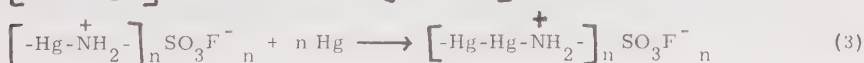
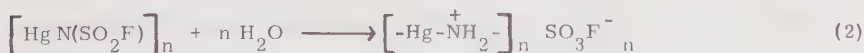
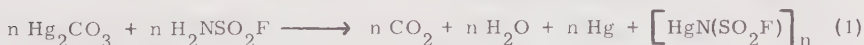
2.16 g (10.0 mMol) HgO wurden in 50 ml Benzol aufgeschlämmt und mit 0.99 g (10.0 mMol) FO_2SNH_2 umgesetzt. Nach zweitägigem Rühren war die Farbe des HgO vollständig verschwunden, und ein weißer Festkörper hatte sich gebildet. IR-Spektrum und Analysen weisen auf folgenden Reaktionsablauf hin:



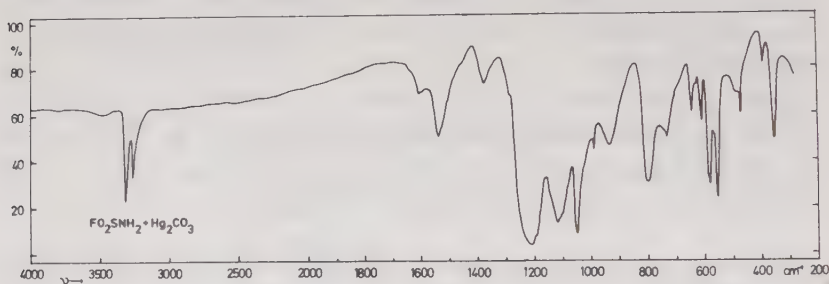
Zunächst entsteht bei der Umsetzung eine Quecksilber(II) -Stickstoffkette mit dreibindigem Stickstoff und einer kovalent gebundenen SO_2F^- -Gruppe (1).

Im $\left[\text{HgN}(\text{SO}_2\text{F}) \right]_n$ besitzt aber das Stickstoffatom wegen der zweifachen Mercurierung eine so hohe Elektronendichte, daß leicht ein elektrophiler Angriff eines Protons am Stickstoff erfolgt mit anschließender Spaltung der NS-Bindung nach nucleophilem Angriff von H_2O an der SO_2F^- -Gruppe. Umsetzungsprodukt ist folglich die $\left[-\text{Hg}-\text{NH}_2^+- \right]_n$ -Kette des unschmelzbaren Präzipitats mit Fluorsulfat als Anion.

Unter der Voraussetzung, daß bei obiger Reaktion von FO_2SNH_2 mit Hg_2CO_3 eine einheitliche Verbindung entstanden ist (was auf Grund der chemischen Eigenschaften des Feststoffes nicht zweifelsfrei ist), kann ein ähnlicher Reaktionsverlauf auch für diese Umsetzung diskutiert werden:



In einer weiterführenden Reaktion (3) wird dann ein Teil (nach der Analyse etwa $2/3$) des in der Kette des unschmelzbaren Präzipitats vorhandenen Quecksilbers der Oxidationsstufe +2 durch das fein verteilte metallische Quecksilber zu Quecksilber der Oxidationsstufe +1 reduziert. Dadurch wird die Symmetrie der $-\text{Hg}-\text{NH}_2^+-$ Präzipitatkette entscheidend erniedrigt, was im Auftreten einiger für $[-\text{Hg}-\text{NH}_2^+]_n$ IR-inaktiver Banden ^{32, 33} bei der Kette mit Quecksilber beider Oxidationsstufen seinen Niederschlag findet.



IR - Spektrum des Umsetzungsprodukts von FO_2SNH_2 mit Hg_2CO_3

	Hg_2^{++}	Hg^{++}	H	N
gef.	58.4	15.1	0.76	3.31
ber. für $[\text{Hg}(\text{II})_{1/3} \text{Hg}(\text{I})_{2/3} \text{NH}_2^+]$				
SO_3F^-	59.52	14.88	0.44	3.12

Die weiße Verbindung ist thermisch sehr beständig. Beim Erhitzen auf 250° tritt keine Veränderung ein. Bemerkenswert ist, daß Wasser sofortige Schwarzfärbung bewirkt. Auch das läßt sich mit der Annahme einer Diquecksilber(I) - Amidokette verstehen:

$\infty [-\text{Hg}-\text{NH}_2^+]$ -Verbindungen reagieren mit Wasser unter fortlaufender Mercurierung des Stickstoffs. Man erhält so letztlich Derivate der Millonschen Base $\frac{3}{\infty} [\text{NHg}_{4/2}^+]$. $\frac{1}{\infty} [-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{NH}_2^+]$ -Verbindungen reagieren natur-

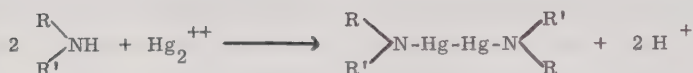
gemäß auf Wasserzusatz gleichartig. In diesem Fall bewirkt jedoch höhere Mercurierung des Stickstoffs zusätzlich Disproportionierung des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 und somit Schwarzfärbung der Probe.

Es ist bisher nicht gelungen, eine Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindung herzustellen, deren Stickstoffatom dreibindig vorliegt und zweifach mercuriert ist. Offensichtlich wird dabei die Elektronendichte am Stickstoff trotz einer stark elektronenziehenden Gruppe wie $-\text{SO}_2\text{F}$ zu groß. Die hohe Elektronendichte am Stickstoffatom kann entweder durch elektrofugen Austritt von $\cdot\text{Hg}\cdot$ (Disproportionierung) oder elektrophilen Angriff eines Protons (vierbindiges Stickstoffatom) abgebaut werden.

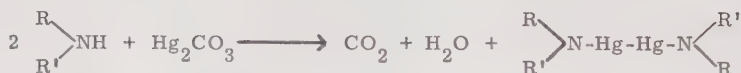
Ob in der oben beschriebenen Reaktion von Fluorsulfurylamid mit Hg_2CO_3 tatsächlich der letztgenannte Fall einer Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindung mit vierbindigem und zweifach mit Quecksilber der Oxidationsstufe +1 mercurierten Stickstoffatom vorliegt, muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

6. Umsetzung von sekundären Aminen mit Diquecksilber (I) - Salzen

Als letzte der in der Einleitung zu dieser Arbeit genannten Gruppen von möglichen Diquecksilber (I) - Derivaten acylierter Stickstoffverbindungen bleibt diejenige mit dreibindigem Stickstoff und einfacher Mercurierung. Die Darstellung dieser Verbindungen mit Gruppenstruktur sollte durch Umsetzung sekundärer NH-acidifizierter Amine mit Diquecksilber (I) - Salzen gelingen:



Die bei der Reaktion freigesetzte Säure verschiebt das Gleichgewicht in Richtung der Ausgangsstoffe. Außerdem erhöht sich die Löslichkeit von Verbindungen mit Gruppenstruktur in polaren Lösungsmitteln gegenüber der von Substanzen mit Kettenstruktur. Es erschien daher ratsam, sowohl in wenig polaren Lösungsmitteln zu arbeiten als auch die entstandene Säure durch Verwendung von Hg_2CO_3 als Reaktionspartner aus dem Gleichgewicht zu entfernen:

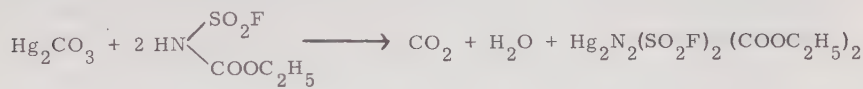


Erfolgversprechende sekundäre Amine sollten deshalb in erster Linie eine hohe NH-Acidität aufweisen. Geeignet erschien zunächst eine Reihe von Derivaten des Fluorsulfurylamids, die durch Umsetzung von Fluorsulfurylisocyanat mit Alkoholen, Aminen und Wasser erhalten werden kann ³⁰⁾. Der induktive Effekt der SO_2F - und der Carbonylgruppe bewirkt, daß derartig substituierte Amine die Acidität starker Säuren erreichen. Die pK-Werte der verwendeten Fluorsulfurylaminderivate ³⁰⁾ liegen zwischen 1.28 beim Bis(fluorsulfuryl)-imid und 3.54 beim N.N'-Bis(fluorsulfuryl)-harnstoff. Zum Vergleich seien die pK-Werte der Oxalsäure (pK₁ 1.42) und der Flußsäure (pK 3.14) angegeben.

6.1 N-Äthoxycarbonyl-fluorsulfuryl-amid

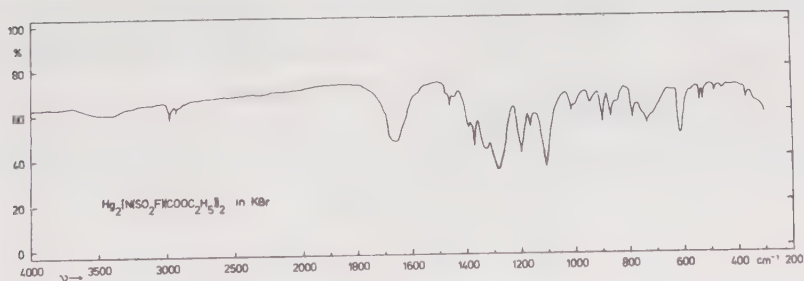
N-Äthoxycarbonyl-fluorsulfuryl-amid wurde in guter Ausbeute aus FO_2SNCO und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hergestellt ³⁰⁾. IR-Spektrum ¹³⁾ und physikalische Daten stimmten gut mit den von ROESKY ³⁰⁾ angegebenen überein. Die Verbindung hat einen pK-Wert von 2,0.

1,71 g (10,0 mMol) $\text{FO}_2\text{SNHCOOC}_2\text{H}_5$ wurden in etwa 60 ml absolutem Benzol gelöst und unter Rühren und Lichtabschluß anteilweise mit 2,30 g (5,00 mMol) Hg_2CO_3 ¹⁶⁾ versetzt. Es entwickelte sich sofort CO_2 , die Gelbfärbung des Hg_2CO_3 verblaßte, und ein weißer Feststoff schied sich ab. Nach fünfminütigem Rühren wurde die Verbindung abgesaugt, mit Benzol gewaschen und i. V. getrocknet. Die analytische Untersuchung zeigte, daß die Reaktion in der gewünschten Weise ablief:



	Hg	C	H	N
gef.	51,80	9,56	1,28	4,10
ber. für $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	54,11	9,72	1,36	3,78
(741,5)				

Das IR-Spektrum der Verbindung ist recht kompliziert, so daß die Zuordnung auf einige typische Banden beschränkt bleibt.



IR - Spektrum des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$

Die aliphatischen CH-Valenzschwingungen liegen bei 2980 und 2930 cm^{-1} . Die starke Absorption bei 1665 cm^{-1} entspricht der Carbonylvalenzschwingung, während die CO-Einfachschwingung der Estergruppierung bei 1200 cm^{-1} liegt. Die Deformationsschwingungen der Methylgruppen erscheinen bei 1369 und 1329 cm^{-1} , die Räckingschwingung liegt bei 735 cm^{-1} . Absorptionen der SO_2F -Gruppierung treten bei 1285 und 1108 ($\text{V S}=\text{O}$), bei 788 (V S-F) und bei 542 und 530 (δSO_2) cm^{-1} auf. Die schwache Bande bei 482 cm^{-1} kann einer HgN-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ab 135° unter Quecksilberabscheidung. Die Guinieraufnahme¹³⁾ ist so linienreich, daß ein Indizierungsversuch wenig Aussicht auf Erfolg hat. Bei längerer Bestrahlungsdauer mit Röntgenlicht tritt deutlich das Linienmuster des Hg_2SO_4 zutage, was die Zersetzung der Substanz mit Hg_2SO_4 als Endprodukt beweist.

6.2 Diacetamid

Diacetamid konnte nach einer Vorschrift von HENTSCHE³⁴⁾ hergestellt werden. Beim Vereinigen wässriger Lösungen von 1.01 g (10.0 mMol) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$ und 2.80 g (5.00 mMol) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trat keine Reaktion ein. Auf Zusatz von 5 % wässriger NaHCO_3 -Lösung fiel Hg_2CO_3 aus.

Mit Isopropanol läßt sich aus den vereinigten wässrigen Lösungen eine gelblichgrüne Verbindung ausfällen, deren analytische Zusammensetzung nicht der für das $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCH}_3)_4$ geforderten entsprach.

Vereinigt man gesättigte wässrige Lösungen der Reaktanten und läßt einige Tage im Dunkeln stehen, so scheiden sich schöne farblose Kristalle ab. Die analytische Untersuchung ergab folgende Werte:

Hg 80,7	C 0.0	H 0.0	N 3.98
---------	-------	-------	--------

Im IR-Spektrum der Substanz treten Banden bei folgenden Wellenzahlen auf:
1432 st, 1380 (sh), 1353 st, 1298 st, 1267 sst, 1033 s, 1013 m,
810 m, 797 m, 733 m, 495 m, 433 st.

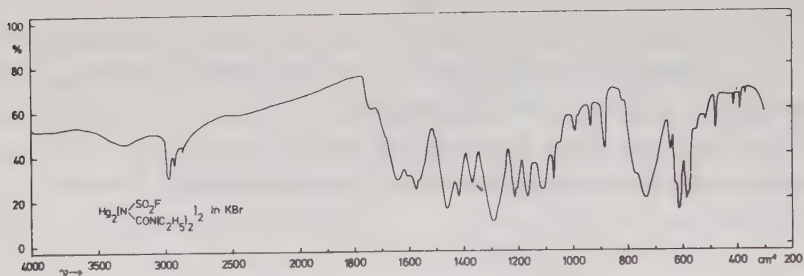
Es handelt sich dabei um ein bereits von DENHAM und TIFE ³⁵⁾ 1933
beschriebenes basisches Diquecksilber(I)-nitrat der Zusammensetzung
 $\text{Hg}_4\text{N}_3\text{O}_{10}\text{H}$.

6.3 N-Fluorsulfuryl-N', N'-diäthylharnstoff

N-Fluorsulfuryl-N', N'-diäthylharnstoff wurde nach Angaben von ROESKY
und HOFF ³⁰⁾ aus FO_2SNCO und Diäthylamin in Benzol hergestellt.
IR-Spektrum und Festpunkt ¹³⁾ stimmten grob mit ROESKY's Angaben
überein. N-Fluorsulfuryl-N', N'-diäthylharnstoff besitzt einen pK-Wert
von 2.3. Die Umsetzung mit Hg_2CO_3 erfolgte wie in 6.1 beschrieben
in Benzol unter Lichtausschluß. Unter CO_2 -Entwicklung entstand in über
85 % Ausbeute ein weißer Feststoff mit folgender Zusammensetzung:

	Hg	C	H	N
gef.	50.0	14.4	1.81	7.14
ber. für $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2$ $[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	50.42	15.10	2.53	7.04
(795.6)				

Die Verbindung zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam unter Abscheidung
metallischen Quecksilbers.



IR - Spektrum des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2 [\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

Im IR-Spektrum des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2 [\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ tritt erwartungsgemäß eine Vielzahl an Banden auf, von denen nur die CH-Valenzschwingungen bei 2970, 2925 und 2866 cm^{-1} und die Carbonylabsorption bei 1576 cm^{-1} angegeben seien (vgl. Abschnitt 8.1).

Die Guinieraufnahme des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2 [\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ist vom Linienmuster des Hg_2SO_4 geprägt. Die Verbindung zersetzt sich also im Röntgenstrahl ziemlich schnell. Reflexe der Ausgangsverbindung treten nur noch schwach in Erscheinung.

6.4 Phthalimid

Umsetzungen von Phthalimid mit Diquecksilber(I)-Salzen verliefen ohne Erfolg ¹³⁾. Sowohl in Wasser als auch in Dimethylformamid als Lösungsmittel schied sich metallisches Quecksilber ab (vgl. Abschnitt 2.15).

6.5 Imido-bisschwefelsäurefluorid

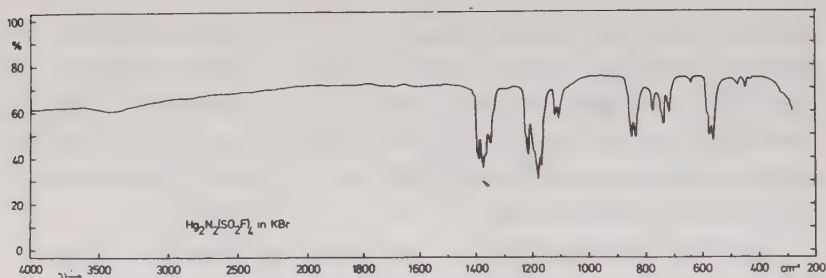
Imido-bisschwefelsäurefluorid konnte nach APPEL und RITTERSBACHER ³⁶⁾ aus Fluorsulfurylisocyanat und Fluorsulfonsäure hergestellt werden:



Imido-bisschwefelsäurefluorid (Kp. 170°) ließ sich durch sorgfältige Destillation über eine Mikrodrehbandkolonne von der Fluorsulfonsäure (Kp. $165,5^{\circ}$) trennen. Eine spektrometrische Untersuchung ¹³⁾ brachte Übereinstimmung mit den von LUSTIG ³⁷⁾ angegebenen Daten. Imido-bisschwefelsäurefluorid hat einen pK-Wert von 1.28 und ist damit eine stärkere Säure als Oxalsäure (pK₁ 1.42).

1.81 g (10.0 mMol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ wurden in 50 ml absolutem Benzol gelöst und anteilweise mit 2.30 g (5.00 mMol) Hg_2CO_3 versetzt. Nach Zugabe von wenig Hg_2CO_3 verfärbte sich die benzolische Lösung braunrot, und ein brauner Niederschlag fiel aus. Mit der Einbringung von weiterem Hg_2CO_3 vertieft sich die Farbe der Lösung bis dunkelviolett, und auch der Niederschlag nimmt dabei eine violettschwarze Farbe an. Ähnliche Farbeffekte fanden auch MEUWSEN und LÖSEL ⁴⁾ bei der Umsetzung von $(\text{SNH})_4$ mit Quecksilber (II)-acetat in Pyridin oder Methanol. Die Verbindung weist einen starken violetten Oberflächenglanz auf und unterscheidet sich damit charakteristisch von der Farbe mit metallischem Quecksilber verunreinigter Niederschläge. Nach einigen Tagen zersetzt sich die Substanz langsam unter Abspaltung von Fluorwasserstoff, dabei geht der Oberflächenglanz verloren, und es tritt die matte Grauschwarzfärbung metallischen Quecksilbers auf. Die analytische Untersuchung der in 85 % Ausbeute isolierbaren Verbindung ergab:

	Hg	H	N
gef.	51.0	0.4	3.19
ber. für $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_4$	52.69	0.0	3.68
(761.5)			



IR - Spektrum des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_4$

Im IR-Spektrum der Verbindung $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_4$ erscheinen die SO_2 -Valenzschwingungen stark aufgespalten bei 1381 und 1185 cm^{-1} . Auffällig ist, daß in diesem Fall durch die Mercurierung keine bathochrome Verschiebung der Absorptionen gegenüber der nichtmercurierten Verbindung ($1385, 1180\text{ cm}^{-1}$) auftritt, was wohl mit der Anwesenheit von vier SO_2F -Gruppen im Molekül zu erklären ist. Die SO_2 -Deformationen treten bei 582 und 568 cm^{-1} auf. Die Bande bei 781 cm^{-1} kann der SF-Valenzschwingung zugeordnet werden, während die Absorptionen bei 842 und 857 cm^{-1} den SN-Valenzschwingungen entsprechen dürften. Die Peaks bei 455 und 483 cm^{-1} können HgN-Valenzen zugeordnet werden.

Diquecksilber (I)-bis[imido-bisschwefelsäurefluorid] zersetzt sich bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht schnell zum Hg_2SO_4 . Die Reflexe der Ausgangsverbindung treten bei der Guinieraufnahme nur sehr schwach in Erscheinung, während die Linien des Hg_2SO_4 intensiv auftreten.

6.6 Parabansäure

Parabansäure wurde sowohl mit Hg_2CO_3 als auch mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung umgesetzt. In beiden Fällen verlief die Reaktion unter Abscheidung metallischen Quecksilbers¹³⁾. Offensichtlich liegt Parabansäure weitgehend in der Enolform vor, die sofortige Disproportionierung bewirkt (vgl. Abschnitt 2.15).

6.7 N-Methoxycarbonyl-fluorsulfuryl-amid

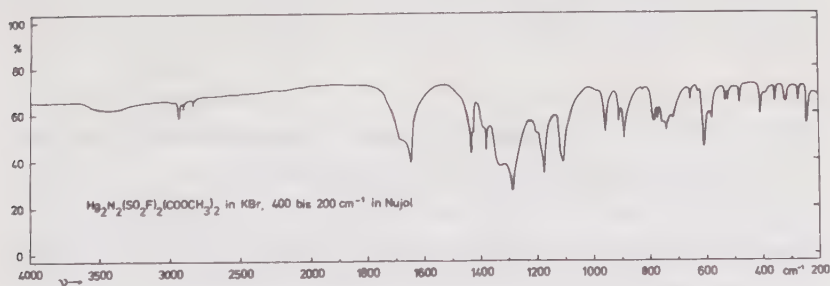
N-Methoxycarbonyl-fluorsulfuryl-amid wurde nach ROESKY und HOFF³⁰⁾ aus Fluorsulfurylisocyanat und Methanol dargestellt. Eine spektrometrische Untersuchung¹³⁾ bestätigte die Angaben von ROESKY nur teilweise. Die Substanz hat einen Festpunkt von 63° und einen pK-Wert von 1.5 .

6.71 Umsetzung in Benzol

Setzt man 1.57 g (10.0 mMol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{COOCH}_3)$ und 2.30 g (5.00 mMol) Hg_2CO_3 wie in 6.1 beschrieben in Benzol um, so entsteht unter CO_2 -Entwicklung ein weißer Niederschlag mit folgender Zusammensetzung:

	Hg	C	H	N
gef.	56.5	6.93	0.63	3.93
ber. für $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$ (713.4)	56.23	6.73	0.85	3.93

Die Verbindung ist bei Raumtemperatur vollkommen stabil, zersetzt sich aber beim Erhitzen ab 148° unter Abscheidung von Quecksilber. Das IR-Spektrum unterscheidet sich naturgemäß nur geringfügig von dem der Verbindung $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.



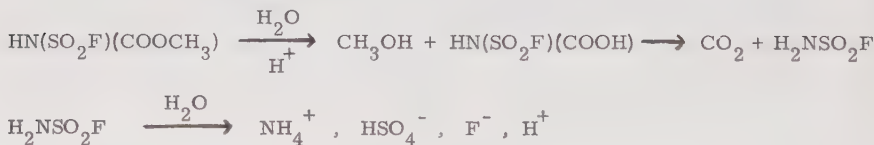
IR - Spektrum des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$

Auch die Zuordnung charakteristischer Banden kann ähnlich erfolgen. Bei 2949 und 2905 erscheinen die Valenz-, bei 1379 und 1331 die Deformations- und bei 740 cm^{-1} die Rockingschwingung der Methylgruppen. Die CO-Valenzschwingungen der Estergruppierung treten bei $1648\text{ (}\nu\text{ C}=\text{O)}$ und bei $1180\text{ (}\nu\text{ C}-\text{O)}$ cm^{-1} auf, während die SO_2F -Gruppen bei 1288 und 1111 ($\nu\text{ S}=\text{O}$), bei 532 und 575 ($\delta\text{ SO}_2$), bei 403 ($\beta\text{ SO}_2$) und bei $789\text{ (}\nu\text{ S}=\text{F)}$ cm^{-1} in Erscheinung treten. Die Bande bei 484 cm^{-1} kann einer HgN-Valenzschwingung zugeordnet werden.

$\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$ gibt eine äußerst linienreiche Guinieraufnahme¹³⁾. Hg_2SO_4 als Zersetzungsprodukt ist in diesem Fall jedoch nicht zu erkennen.

6.72 Umsetzung in Wasser

Bei der Umsetzung von $1,57\text{ g}$ ($10,0\text{ mmol}$) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{COOCH}_3)$ mit $2,80\text{ g}$ ($5,00\text{ mmol}$) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in etwa 350 ml Wasser bei pH 1 bleibt die Lösung zunächst vollkommen klar. Nach mehrwöchigem Stehen scheiden sich schöne Kristalle ab. Die analytische, spektrometrische und röntgenografische Untersuchung dieser Kristalle ergab, daß es sich dabei um Hg_2SO_4 handelt. Die Hydrolyse des N-Methoxycarbonyl-fluorsulfurylamids verläuft dabei nach folgendem Schema:



Die Kristalle haben analytisch nachweisbare Mengen an Fluorid eingebaut.

Setzt man dagegen obige Mengen der Ausgangsverbindungen in nur 100 ml Wasser um, so erhält man bereits nach mehrstündigem Stehen Kristallbildung. In diesem Fall zeigte die Untersuchung jedoch, daß es sich um Kristalle des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$ handelt:

	Hg	C	H	N
gef.	54.8	7.19	0.96	4.07
ber. für $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$	56.23	6.73	0.85	3.93
(713.4)				

Das IR-Spektrum der kristallinen Verbindung stimmte bis auf einen Unterschied mit dem des Pulvers (Abschnitt 6.71) überein: Die Carbonyl-absorption erscheint im Spektrum der Kristalle bei dem deutlich höheren Wert von 1718 gegenüber 1648 cm^{-1} im Spektrum der aus benzolischer Lösung gewonnenen Verbindung (nicht mercurierte Ausgangsverbindung $\text{V C=O } 1750\text{ cm}^{-1}$). Auch die Kristalle des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$ hydrolysieren, solange sie von der Lösung überdeckt sind, auf Grund ihrer bedeutenden Löslichkeit in Wasser im Verlauf einiger Wochen nach obigem Schema mit Hg_2SO_4 als Endprodukt. Die Hydrolyse verläuft dabei direkt vom $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$ zum Hg_2SO_4 ohne weitere Zwischenprodukte. Dies läßt sich durch analytische und spektrometrische Verfolgung der Hydrolyse während 10 Wochen bestätigen. Das früher als Zwischenprodukt vermutete mercurierte Derivat des Fluorsulfurylamids mit der Zusammensetzung $[\text{Hg}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{F})]_n$ ¹³⁾ ließ sich bei wiederholten Versuchen nicht isolieren.

Da die Guinieraufnahme des durch Umsetzung von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{COOCH}_3)$ mit Hg_2CO_3 in Benzol erhaltenen Pulvers für eine Bestimmung der Elementarzelle des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$ zu kompliziert war, sollte dieses Vorhaben daraufhin mit den aus wässriger Lösung erhaltenen Kristallen verwirklicht werden.

Ein geeignet erscheinender Kristall wurde mit Hilfe der üblichen röntgenografischen Methodik untersucht. Aus der Symmetrie der Reflexe auf Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen ergibt sich, daß die Verbindung $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$ monoklin kristallisiert. Durch Vermessung der Drehkristallaufnahme ist die Translationsperiode bestimmbar. Wie aus der Übertragung der Reflexe der einzelnen Schichtlinien auf den Ewald'schen

Kreis (reziprokes Gitter) hervorgeht, handelt es sich bei unserer Justierung des Kristalls dabei um die c-Achse:

$$c = 14,06 \text{ \AA}$$

Aus dem reziproken Gitter der einzelnen Schichtlinien läßt sich die monokline Gitterkonstante b und $a^* = \frac{1}{a \sin \beta}$ berechnen:

$$\begin{aligned} b &= 8,48 \text{ \AA} \\ a^* &= 8,47 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Eine Bestimmung des monoklinen Winkels β ist nur bei Drehung des Kristalls um die monokline Achse b aus dem reziproken Gitter gut möglich. Versuche, den Kristall in Richtung der b-Achse zu justieren, blieben ohne Erfolg. Deshalb wurden die röntgenografischen Untersuchungen des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$ vorläufig an dieser Stelle abgebrochen.

6.8 N-Fluorsulfuryl-N'-phenyl-harnstoff

N-Fluorsulfuryl-N'-phenyl-harnstoff konnte in guter Ausbeute aus Fluorsulfurylisocyanat und Anilin dargestellt werden ³⁰⁾. Die beiden NH - Bindungen sind in ihrer Acidität sehr verschieden. Bei einer Umsetzung mit Hg_2CO_3 in Benzol tritt keine CO_2 - Entwicklung auf. Nach mehrtägigem Rühren unter Lichtausschluß scheidet sich wenig metallisches Quecksilber ab ¹³⁾.

6.9 Saccharin

Nachdem es in oben beschriebenen Reaktionen (vgl. 2.7 und 2.12) gelungen war, auch aromatisch substituierte Hydrazine zu den jeweiligen Di-quecksilber(I)-Hydraziden mit Kettenstruktur umzusetzen, war es nahe-

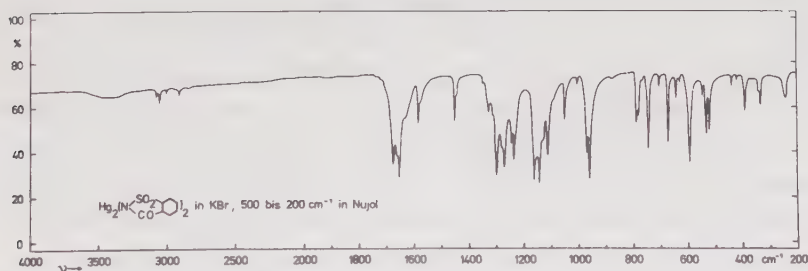
liegend zu untersuchen, ob aromatisch substituierte Amine ebenfalls zu Diquecksilber(I) - Verbindungen mit Gruppenstruktur mercuriert werden können.

Als genügend NH-acides Amin bot sich Saccharin an. Das Problem der sehr schlechten Löslichkeit des Amids in Wasser wurde folgendermaßen umgangen:

2,05 g (10,0 mMol) Saccharinnatrium wurden in Wasser gelöst, der pH-Wert der Lösung wurde vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure auf 6,5 gebracht. Bei anschließendem Zutropfen der Saccharinlösung zu einer Lösung von 2,80 g (5,00 mMol) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser (pH 2) fiel die farblose Diquecksilber(I)- Verbindung des Saccharins in 98 % Ausbeute aus.

	Hg	C	H	N
gef.	51,90	22,80	0,96	3,28
ber. für $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$	52,40	21,97	1,05	3,66
(765,5)				

Die Substanz ist bemerkenswert stabil. Sie zersetzt sich weder im Licht noch beim Erhitzen auf 200° .



IR - Spektrum des $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$

Das Diquecksilber(I)-[bis-saccharin] gibt in KBr ein sehr gut aufgelöstes IR-Spektrum, das erwartungsgemäß sehr bandenreich ist. Die CH-Valenzschwingungen des Aromaten liegen bei 3084, 3064 und 3007 cm^{-1} , die

entsprechende 'out-of-plane-bending'-Schwingung erscheint sehr scharf und für 1,2-disubstituierte Aromaten charakteristisch bei 747 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen der SO_2 -Gruppen können wegen der Vielzahl der Banden im Bereich 1100 bis 1300 cm^{-1} nicht exakt zugeordnet werden, wohl aber die SO_2 -Deformationen bei 525 und 536 cm^{-1} und die SO_2 -Rocking-schwingung bei 392 cm^{-1} . Die Carbonylabsorption erscheint bei 1656 cm^{-1} . Für HgN -Valenzen können die Banden bei 439 und 550 cm^{-1} in Betracht gezogen werden.

Eine Indizierung der Guinieraufnahme des Diquecksilber(I)-[bis-saccharins]¹³⁾ wurde nicht versucht.

Die Anwesenheit eines Aromaten beeinträchtigt folglich weder bei Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen mit Kettenstruktur noch bei solchen mit Gruppenstruktur die Stabilität des Systems Diquecksilber(I) - Stickstoff.

6.10 N-Trimethylsilylacetamid

In silylierten Amiden erhöht die Trimethylsilylgruppe die Acidität der NH -Bindung. Dies läßt sich folgendermaßen erklären:

Silicium besitzt selbst nach Betätigung von vier Atombindungen aus dem sp^3 -hybridisierten Zustand heraus noch relativ leicht zugängliche unbesetzte $3d$ -Orbitale. Diese versucht das Silicium durch Bildung von $d\pi$ - $p\pi$ -Bindungen mit dem benachbarten Stickstoffatom und dessen freiem Elektronenpaar aufzufüllen. Es erscheint zunächst unvereinbar mit der hohen Elektro-negativität des Stickstoffs, daß er ein Elektronenpaar in eine dative Bindung abgibt. Da aber die primäre σ -Bindung wegen der verschiedenen Elektro-negativitäten des Stickstoffs (3.0) und des Siliciums (1.8) einen star-ken ionischen Anteil besitzt, führt die zusätzliche $d\pi$ - $p\pi$ -Bindung zu ei-nem erwünschten Abbau der Ladungen. Dennoch ist die SiN -Bindung sehr empfindlich gegenüber nucleophilen Angriffen am Silicium- und elektro-philten Angriffen am Stickstoffatom. Das Auftreten von $d\pi$ - $p\pi$ -Bindungen

führt zum Beispiel im Fall des Trisilylamins $(\text{SiH}_3)_3\bar{\text{N}}$ zum Fehlen fast jeglicher basischer Eigenschaften.

Silicium erscheint also bei Bindung an Atome mit freien Elektronenpaaren auf Grund des Elektronenmangels seiner unbesetzten 3d-Orbitale elektrophiler als es ihm nach der Paulingschen Reihenfolge der Elemente zukommt. Findet sich jedoch am Nachbaratom des Siliciums kein freies Elektronenpaar, so wirkt die Silylgruppe elektronenabstoßend.

Acetamid wurde nach PUMP³⁸⁾ mit Hexamethyldisilazan³⁹⁾ silyliert:



IR-Spektrum und physikalische Daten der Verbindung stimmten mit den von PUMP angegebenen überein. Bei der Umsetzung gesättigter Lösungen von 1.31 g (10.0 mMol) N-Trimethylsilylacetamid und 2.80 g (5.00 mMol) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Dimethylformamid konnte nur ein stark mit metallischem Quecksilber verunreinigter Niederschlag erhalten werden, dessen Untersuchung nicht zweckmäßig erschien.

6.11 N, N'-Bis (trimethylsilyl)-harnstoff

Die Silylierung des Harnstoffs erfolgte wiederum nach PUMP³⁸⁾ mittels Hexamethyldisilazan:



Alle von PUMP angegebenen Daten der Verbindung konnten bestätigt werden. Beim Umsetzen von 2.04 g (10.0 mMol) des N, N'-Bis(trimethylsilyl)-harnstoffs mit 2.80 g (5.00 mMol) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Dimethylformamid zeigte sich zunächst eine weiße Trübung. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung im Dunkeln entstand zwar eine größere Menge Niederschlag, der aber stark mit metallischem Quecksilber verunreinigt war.

6.12 N, N'-Bis (trimethylsilyl)-oxamid

N, N'-Bis (trimethylsilyl)-oxamid konnte durch Umsetzung von Oxalylchlorid und Hexamethyldisilazan nach PUMP³⁸⁾ hergestellt werden:



Auch in diesem Fall konnten alle Angaben von PUMP bezüglich des bis-silylierten Oxamids bestätigt werden. Umsetzungen mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen ergaben nur schwach grau gefärbte Niederschläge, deren Analysenwerte deutlich streuten und auf eine nur einfach erfolgte Mercurierung des N, N'-Bis (trimethylsilyl)-oxamids hinwiesen. Auf eine nähere Untersuchung wurde daraufhin verzichtet. Obwohl alle umgesetzten silylierten Amide eine ausreichende NH-Acidität besitzen, um stabile Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen zu ermöglichen, trat in allen Fällen eine mehr oder minder große Menge metallischen Quecksilbers auf. Vermutlich bewirkt die bei der Mercurierung freigesetzte Säure zusammen mit dem Kristallwasser des $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine Hydrolyse der SiN - Bindung unter Entstehung der primären nichtsilylierten Amine, die ihrerseits die Disproportionierung des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 verursachen.

6.13 Bis (methylsulfuryl) - imid

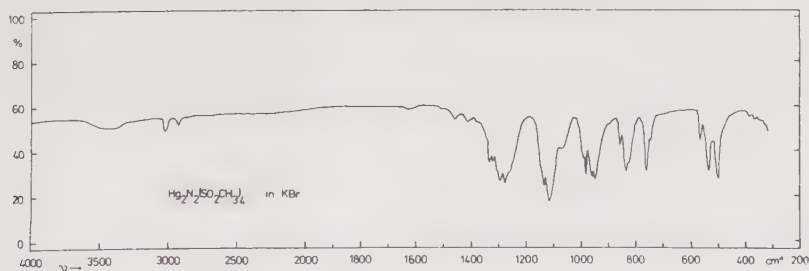
Die Darstellung des Bis (methylsulfuryl)-imids erfolgte nach HELFERICH⁴⁰⁾ aus $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und NH_4Cl in alkalischer Lösung:



Trotz des Einsatzes richtiger stöchiometrischer Mengen der Ausgangsverbindungen konnte bei der Reaktion zunächst nur Methansulfonsäureamid erhalten werden. Erst bei nochmaliger Umsetzung des Methansulfonsäureamids mit Methansulfonsäurechlorid wurde das gewünschte Bis(methylsulfuryl)-imid isoliert (Fp. 155°). $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ist auf Grund des starken Elektronenzugs der beiden SO_2 -Gruppen recht NH-acid (pK 2,75). Die Umsetzung von 1,73 g (10.0 mMol) $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ mit 2.30 g (5.00 mMol) Hg_2CO_3 verlief in Benzol in der gewünschten Weise unter CO_2 -Entwicklung und Bildung eines weißen Niederschlags mit folgender analytischer Zusammensetzung:

	Hg	C	H	N
gef.	54,18	6,30	1,72	4,64
ber. für $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)_4$	53,85	6,44	1,61	3,76
(745,5)				

Die Verbindung besitzt Gruppenstruktur und ist vollkommen stabil. Beim Erhitzen auf 220° tritt keine Veränderung ein. $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)_4$ gibt eine äußerst linienreiche Guinieraufnahme ohne sichtbare Zersetzung.



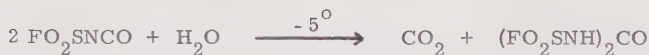
IR - Spektrum des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)_4$

Im IR-Spektrum der Verbindung erscheinen die Valenzschwingungen der Methylgruppen sehr hoch bei 3018, 3007 und 2923 cm^{-1} . Die entsprechenden Deformationsschwingungen liegen bei 1334 und 1322 cm^{-1} , während die Rockingschwingung sehr intensiv bei 762 (sh 747) cm^{-1} auftritt. Die Valenzschwingungen der SO_2 -Gruppen sind aufgespalten bei 1294/1277 ($\nu_{\text{as}} \text{S=O}$) und 1134/1115 ($\nu_{\text{s}} \text{S=O}$); die Deformationen der SO_2 -Gruppen erscheinen bei 566 und 537 cm^{-1} . Die sehr intensive Bande bei 502 cm^{-1} kann einer HgN-Valenzschwingung zugeordnet werden. Auch in diesem Fall tritt eine deutliche bathochrome Verschiebung der SO_2 -Valenzschwingungen von 1354/1146 auf 1277/1115 cm^{-1} durch die Mercurierung ein (vgl. Abschnitt 8.1).

6.14 N, N'-Bis (fluorsulfuryl)-harnstoff

6.14.1 Darstellung der Ausgangssubstanz

N, N'-Bis (fluorsulfuryl)-harnstoff sollte nach den Angaben von ROESKY und HOFF³⁰⁾ aus Fluorsulfurylisocyanat und Wasser bei -5° in Dioxan hergestellt werden:

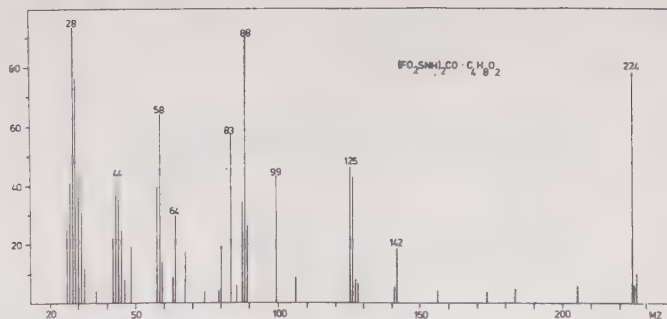


Es fiel ein weißer Feststoff aus, der im Gegensatz zu den Angaben ROESKY's als $(\text{FO}_2\text{SNH})_2\text{CO} \cdot \text{Dioxan}$ formuliert werden muß.

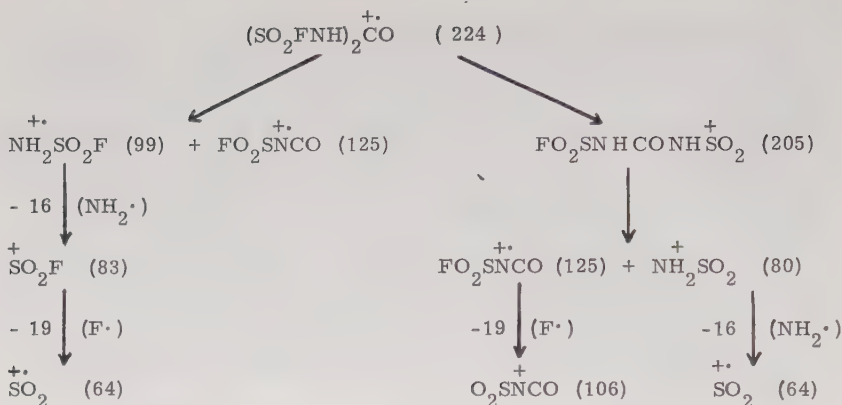
	C	H	N
ber. für $(\text{FO}_2\text{SNH})_2\text{CO}$	5.36	0.89	12.50
ber. für $(\text{FO}_2\text{SNH})_2\text{CO} \cdot \text{Dioxan}$	19.23	3.21	8.98
gef.	18.66	3.29	9.64

Auch das IR-Spektrum des aus Dioxan gewonnenen Harnstoffderivates unterscheidet sich stark von dem ROESKY's. Es tritt unter anderem eine

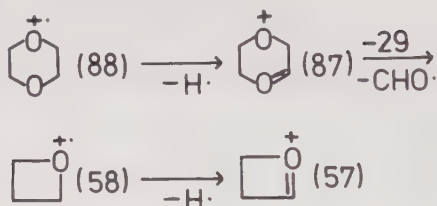
Vielzahl zusätzlicher Banden auf (z.B. 607, 700, 1045, 1112, 1267, 1304, 1379 cm^{-1}), die auf die Anwesenheit des Dioxans zurückzuführen sind. Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung in Dimethylsulfoxid treten Signale bei $+6.52\text{ ppm}$ (Dioxan) und bei -1.78 ppm $\left[(\text{SO}_2\text{FNH})_2\text{CO}\right]$ im Verhältnis von $4 : 1$ auf. Die Verbindung schmilzt bei 102° , ab 126° tritt Gasentwicklung ein (ROESKY Zp. 134°). Im Massenspektrum der Substanz treten in fast gleicher Intensität zwei Molekülionen mit den Massen $224\left[(\text{FO}_2\text{SNH})_2\text{CO}\right]^+$ und $88\left(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\right)^+$ auf, was in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse auf die Zusammensetzung $(\text{FO}_2\text{SNH})_2\text{CO} \cdot \text{Dioxan}$ deutet. Aus dem Massenspektrum lassen sich folgende Fragmentierungsschemata entnehmen:



Massenspektrum des $(\text{SO}_2\text{FNH})_2\text{CO} \cdot \text{Dioxan}$



Dioxan fragmentiert folgendermaßen:



Um außerdem dioxanfreien N,N'-Bis(floursulfuryl)-harnstoff zu erhalten, wurde eine weitere Darstellungsmethode von ROESKY³⁰⁾ angewendet. Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen FO₂SNH₂ und FO₂SNCO bei 65° entsteht nach folgender Gleichung N,N'-Bis(floursulfuryl)-harnstoff:



Das IR-Spektrum des auf diesem Weg gewonnenen Harnstoffderivates stimmte grob mit dem ROESKY's überein. Die Analyse der Substanz brachte für N,N'-Bis(floursulfuryl)-harnstoff befriedigende Ergebnisse. Die Verbindung schmilzt jedoch entgegen den Angaben ROESKY's bei 123°. Zersetzung

tritt bis 180° nicht ein. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt das Signal der Protonen bei -1.11 ppm in Dimethylsulfoxid auf.

6.14.2 Umsetzung mit Hg_2CO_3

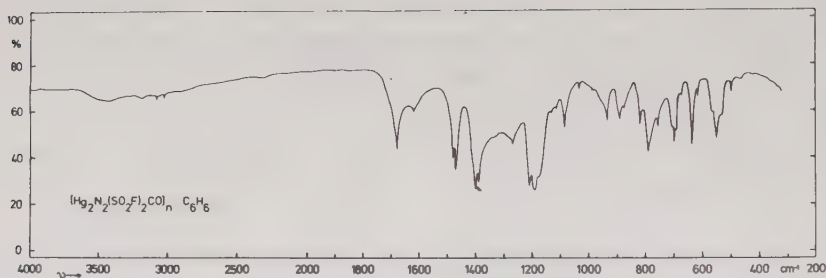
0.78 g (2.50 mMol) $(\text{FO}_2\text{SNH})_2\text{CO} \cdot \text{Dioxan}$ wurden in 50 ml absolutem Benzol gelöst und anteilweise mit 1.15 g (2.50 mMol) Hg_2CO_3 versetzt. Nach einstündigem Rühren im Dunkeln war unter CO_2 -Entwicklung ein weißer Niederschlag entstanden, der abfiltriert, mit Benzol gewaschen und i. V. getrocknet wurde. IR-Spektrum und analytische Zusammensetzung der Verbindung legten den Schluß nahe, daß die Substanz Benzol im Gitter eingeschlossen hält:

	Hg	C	H	N
gef.	57.0	10.02	1.0	5.17
ber. für $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{CO}(\text{SO}_2\text{F})_2$	64.40	1.93	0.0	4.49
ber. für $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{CO}(\text{SO}_2\text{F})_2 \cdot 0.8$ Benzol	58.62	10.15	0.70	4.08

Das Benzol wird offensichtlich im nichtstöchiometrischen Verhältnis von etwa 0.8 Mol Benzol auf 1 Mol $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{CO}(\text{SO}_2\text{F})_2$ eingebaut.

Bei der Umsetzung von 1.12 g (5.00 mMol) dioxanfreien N.N'-Bis (fluorsulfonyl)-harnstoffs mit 2.30 g (5.00 mMol) Hg_2CO_3 unter obigen Bedingungen trat ebenfalls, nur in geringerem Ausmaß, Benzoleinbau ein.

	Hg	C	H	N
gef.	59.14	5.20	0.55	4.80
ber. für $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{CO}(\text{SO}_2\text{F})_2 \cdot 0.3$ Benzol	62.04	5.20	0.28	4.33



IR - Spektrum des $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{CO}(\text{SO}_2\text{F})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

Die IR-Spektren der beiden Substanzen sind vollkommen identisch. Absorptionen des Aromaten treten nur schwach in Erscheinung. Die CH-Valenzschwingungen liegen bei 3096 und 3044 cm^{-1} . Weiter können Banden bei 1479 , 1035 , 615 und 565 cm^{-1} Schwingungen des Benzols zugeordnet werden. Die Carbonylabsorption liegt bei 1677 cm^{-1} , während die Banden der SO_2F -Gruppen bei 1400 ($\nu_{\text{as}} \text{S}=\text{O}$), 1191 ($\nu_{\text{s}} \text{S}=\text{O}$), 789 ($\nu \text{S-F}$), 548 ($\delta_{\text{as}} \text{SO}_2$) und 535 ($\delta_{\text{s}} \text{SO}_2$) auftreten. SN- und CN-Valenzschwingungen erscheinen bei 820 und 936 cm^{-1} . Die Bande bei 495 cm^{-1} kann einer HgN-Valenzschwingung zugeordnet werden.

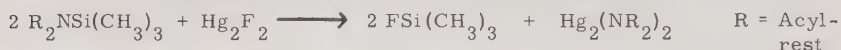
Die beiden Verbindungen unterscheiden sich in ihrem Verhalten beim Erhitzen. Während $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2\text{CO} \cdot 0.8$ Benzol sich bei 101° unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt, bilden sich beim $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2\text{CO} \cdot 0.3$ Benzol zunächst bei 87° Bläschen, bevor ab 90° metallisches Quecksilber abgegeben wird.

Für die Diquecksilber(I) - Verbindungen des N,N'-Bis(fluorsulfonyl)-harnstoffs ist sowohl Gruppenstruktur mit einer Ringanordnung (A) als auch eine polymere Kettenstruktur (B) denkbar. Beide Strukturmöglichkeiten besitzen dreibindigen Stickstoff.

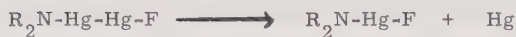
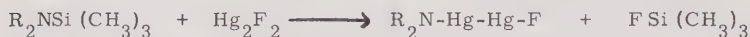
7. Umsetzungen N- trimethylsilylierter Stickstoffverbindungen mit Hg_2F_2

7.1. Reaktionsweg

Bei der Umsetzung trimethylsilylierter Amine mit Hg_2F_2 sollte auf Grund der besonderen thermodynamischen Stabilität Trimethylfluorsilan entstehen unter gleichzeitiger Mercurierung des Stickstoffatoms:



Es ist jedoch ebenso gut möglich, daß die Reaktion unter Disproportionierung des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 nach folgendem Schema abläuft:



Um zu klären, ob die Darstellung von Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen auf diesem Weg möglich ist, wurden zunächst einige N-silylierte Amine hergestellt. Am erfolgversprechendsten war die Anwendung sekundärer, zweifach acylierter Amine, da die Existenz von Diquecksilber(I)-Stickstoffverbindungen primärer Amine nicht gesichert ist (Abschnitt 5.3).

7.2 N-Trimethylsilylsuccinimid

Die Darstellung des N-Trimethylsilylsuccinimids gelang nach einer Vorschrift von PUMP³⁸⁾ durch Silylierung von Succinimid mit Hexamethyldisilazan. IR-Spektrum und physikalische Daten der Verbindung stimmten exakt mit den von PUMP angegebenen Werten überein.

Die Umsetzung von 0.86 g (5.00 mMol) N-Trimethylsilylsuccinimid mit 1.10 g (2.50 mMol) Hg_2F_2 , das durch anodische Oxidation metallischen Quecksilbers in 40 % Flußsäure nach KÖHLER ⁴¹⁾ dargestellt wurde, in Dimethylformamid bei Raumtemperatur verlief unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan mit sofortiger Abscheidung metallischen Quecksilbers. Die Reaktion verläuft in derselben Weise in Benzol erst bei 80°, während bei 20° keine sichtbare Veränderung eintritt. Auch ohne Lösungsmittel tritt Reaktion unter Abscheidung von metallischem Quecksilber erst bei einer auf 70° erhöhten Temperatur ein. Versuche zur Isolierung der Quecksilber (II)-Verbindung des Succinimids mittels Extraktion des Reaktionsrückstandes mit heißem Äthanol ergaben keine einheitliche Verbindung. Der Verlauf der Reaktion des Hg_2F_2 mit N-Trimethylsilylsuccinimid kann jedoch nicht als symptomatisch betrachtet werden, da ringförmige Amide auch nach anderen Verfahren keine Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen ergaben (vgl. Abschnitt 6.6).

7.3. N-Trimethylsilyl-N,N-diacetylamid

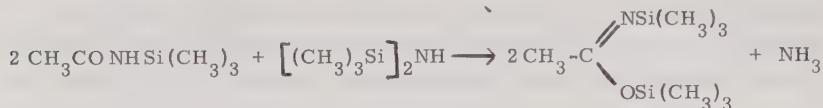
Die Verbindung N-Trimethylsilyl-N,N-diacetylamid ist in der Literatur nicht beschrieben. Die Silylierung des Diacetamids wurde nach gängigen Methoden ⁴²⁾ versucht. Mit Hexamethyldisilazan als Silylierungsmittel verlief die Reaktion bei 125° nicht in der erwünschten Weise nach



Zwar entstand eine große Menge an NH_3 , doch die genaue Untersuchung des Reaktionsproduktes (IR-Spektrum, Analysen, chemische Eigenschaften) zeigt folgenden Reaktionsablauf an:

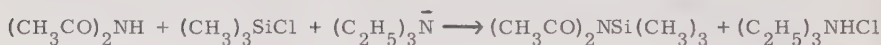


In einer weiterführenden Reaktion bildet das durch diese Umlagerung entstandene N-Trimethylsilylacetamid mit überschüssigem Hexamethyldisilazan unter NH_3 -Entwicklung teilweise Bis(trimethylsilyl)-acetamid, das nach neueren Untersuchungen als O, N-Bissilylverbindung vorliegt ⁴³⁾:



Das durch Silylierung von Diacetamid mit Hexamethyldisilazan erhaltene Reaktionsprodukt besteht also aus einem Gemisch von Trimethylsilylacetamid und Bis(trimethylsilyl)-acetamid.

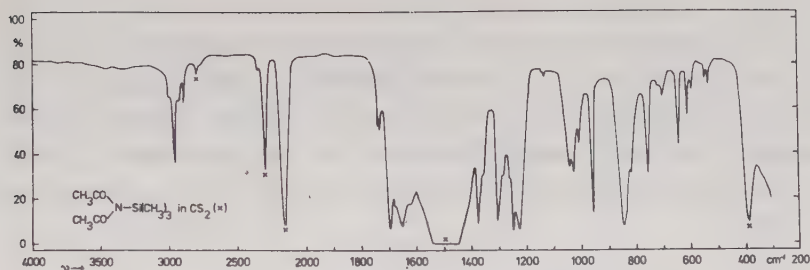
In einem weiteren Silylierungsversuch wurde Trimethylchlorsilan in Triäthylamin als Reagens nach folgendem Schema verwendet:



Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsgutes blieb eine rotbraune Flüssigkeit zurück, die sich durch Destillation (Kp. $69^\circ/_{10 \text{ mm}}$) farblos erhalten ließ. Wie die nähere Untersuchung zeigt, handelt es sich dabei um das gewünschte N-Trimethylsilyl-N, N-diacetylamid:

	C	H	N
gef.	47.5	6.70	8.61
ber. für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Si}$	48.50	8.67	8.10

Die Substanz ist außerordentlich hydrolyseempfindlich, deshalb wurde das IR-Spektrum in absolutem Schwefelkohlenstoff aufgenommen.



IR - Spektrum des N-Trimethylsilyl-N,N-diacetylamids

Die CH-Valenzschwingungen der Trimethylsilyl- und Acetylgruppen liegen bei 2952, 2925 und 2893 cm^{-1} . Methyldeformationen erscheinen bei 1311 und 1374 cm^{-1} jeweils mit niederfrequenter Schulter, die Bande bei 758 cm^{-1} ist nach PUMP³⁸⁾ der entsprechenden Rockingschwingung zuzuordnen. Bei 849 cm^{-1} erscheint die Valenzschwingung SiN (C), bei 1696 cm^{-1} die Absorption der Carbonylgruppe. Die asymmetrische Valenzschwingung des SiC_3 -Gerüsts tritt bei 704 cm^{-1} auf.

Die Umsetzung des N-Trimethylsilyl-N,N-diacetylamids mit Hg_2F_2 erfolgte wegen der leichten Hydrolysierbarkeit unter Feuchtigkeitsausschluß. In absolutem Benzol reagierten Hg_2F_2 und N-Trimethylsilyl-N,N-diacetylamid im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 2 innerhalb von 45 Minuten unter nur leichter Graufärbung, auch nach dreistündigem Rühren bei 60° hatte sich die Farbe des Gemisches kaum verändert. Es war keine Reaktion eingetreten.

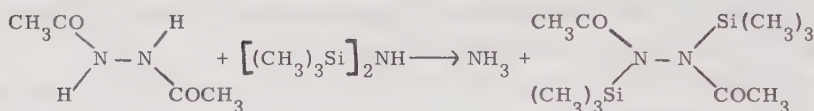
Bei einer ähnlichen Umsetzung ohne Lösungsmittel trat bei Raumtemperatur ebenfalls keine Reaktion ein, bei Erhöhung der Temperatur auf 40° schied sich unter Gasentwicklung (Trimethylfluorsilan Kp. 18°) sehr schnell metallisches Quecksilber ab. Ein einheitliches Reaktionsprodukt ließ sich nicht isolieren.

Nach diesen nicht in der gewünschten Weise unter Entstehung von Diquecksilber (I) - Stickstoffverbindungen verlaufenen Reaktionen konnte noch nicht auf die Undurchführbarkeit des in 7.1 beschriebenen Reaktionsweges geschlossen werden, da die Diquecksilber (I) - Verbindungen des Succinimids

und des Diacetamids bisher auch auf anderen Wegen nicht erhalten werden konnten. Um allgemein die Synthesemöglichkeit von Diquecksilber (I) - Stickstoffverbindungen nach dieser Methode zu bestimmen, wurde daraufhin versucht, eine lange bekannte Verbindung, das von BRODERSEN ⁷⁾ beschriebene Diquecksilber (I)-[1. 2-diacetyl-hydrazid], auf diesem Weg zu erhalten.

7. 4 N. N'-Bis (trimethylsilyl)-N. N'-diacetyl-hydrazid

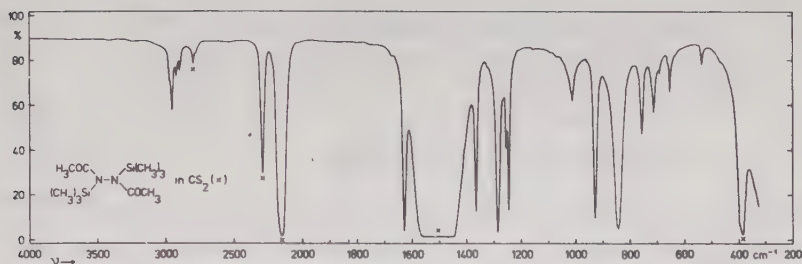
Die Silylierung von N. N'-Diacetylhydrazin in siedendem Äther mittels Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisilazan blieb ohne Erfolg. Bei Erhöhung der Temperatur auf 125° und Verwendung von Hexamethyldisilazan ohne Lösungsmittel, trat die Reaktion in gewünschter Weise ein:



Nach Beendigung der NH₃-Entwicklung wurde überschüssiges Hexamethyldisilazan abgezogen. Destillation des Rückstands ergab eine farblose Flüssigkeit, die im Kühler erstarrte (Kp. 93-94°/11 mm; Fp. 32-34°). Die Elementaranalyse der Verbindung hatte folgendes Ergebnis:

	C	H	N
gef.	45. 14	8. 85	13. 58
ber. für C ₁₀ H ₂₄ O ₂ N ₂ Si ₂	46. 12	9. 22	10. 76

Der zu hohe N-Wert kann durch Hydrolyse während der Bestimmung und durch eventuelle Entstehung von Silanen erklärt werden. Da die Verbindung in der Literatur noch nicht beschrieben ist, sei sie hier noch anhand ihres IR-Spektrums charakterisiert:



IR - Spektrum des N, N'-Diacetyl-N, N'-bis(trimethylsilyl)-hydrazids

CH-Valenzschwingungen liegen wie bei anderen silylierten Verbindungen bei 2951, 2919 und 2894 cm^{-1} . Die Amid-I-Absorption tritt sehr scharf bei 1628 cm^{-1} auf; die Methyldeformationen erscheinen bei 1367 und 1286 cm^{-1} . Die Banden bei 930 und 845 cm^{-1} müssen NN(C)- bzw. SiN(C)-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die Rockingschwingung der Methylgruppen liegt bei 757 cm^{-1} , die Valenzschwingung des SiC_3 -Gerüsts bei 715 cm^{-1} .

Die Verbindung hydrolysiert an Luft zu N, N'-Diacetylhydrazin.

Eine Umsetzung von äquimolaren Mengen N, N'-Diacetyl-N, N'-bis(trimethylsilyl)-hydrazid und Hg_2F_2 in absolutem Benzol bei 20° verlief nach mehrstündigem Rühren unter Abscheidung metallischen Quecksilbers. Läßt man die Reaktion bei 75° ablaufen, verfärbt sich das Reaktionsgemisch innerhalb von 15 Minuten unter Gasentwicklung schwarz. Eine Extraktion des Reaktionsrückstandes mit Äthanol hatte kein brauchbares Ergebnis.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen:

N-Trimethylsilylierte Stickstoffverbindungen reagieren zwar mit Hg_2F_2 unter Entwicklung von Trimethylfluorsilan, doch sind offensichtlich die dabei entstehenden Zwischenprodukte vom Typ $\text{R}_2\text{N-Hg-Hg-F}$ nicht stabil und disproportionieren. Es ist auf Grund obiger Untersuchungen unwahrscheinlich, daß auf diesem Weg die Synthese von Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen gelingt.

8. Weitere Untersuchungsergebnisse von
Diquecksilber (I) - Stickstoffverbindungen

8.1 IR-spektrometrische Untersuchungen

Auffällig ist bei allen mercurierten Stickstoffverbindungen eine starke langwellige Verschiebung der Valenzschwingungen von Bindungen des Typs $C=O$ und $S=O$. Wegen der hohen Polarisierbarkeit des Quecksilbers wird Ladung in Richtung zum Sauerstoff verschoben, und damit der Doppelbindungscharakter der jeweiligen Bindung geschwächt^{44, 45)}. Die genauen Werte der auftretenden langwelligen Verschiebung gegenüber der nicht-mercurierten Stammverbindung können untenstehender Tabelle entnommen werden. Am größten ist dieser Effekt bei den Diquecksilber(I) - Verbindungen acylierter Hydrazine (bis 189 cm^{-1}), während er sich bei Aminen mit CO - und SO -Doppelbindungen quasi auf beide Schwingungen aufteilt und deshalb schwächer in Erscheinung tritt. In die Tabelle sind ferner Zuordnungsvorschläge für die HgN -Valenzschwingung aufgenommen.

Substanz	$\nu_{\text{Hg-N}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu_{\text{C=O}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{S=O}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu_{\text{S=O}}$ cm^{-1}
$[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2]_n$	529 IR 420 Ra	1475	112	-	-
$[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCF}_3)_2]_n$	485 IR 432 Ra	1553	141	-	-
$[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCCl}_3)_2]_n$	506 IR 450 Ra	1513	189	-	-
$[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2]_n$	504	1600	132	-	-
$[\text{Hg}_2\text{N}(\text{CHO})\text{N}(\text{COCH}_3)]_n$	471 503	1506	100	-	-
$[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{CHO})_2]_n$	-	1518	97	-	-
$[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2]_n$	582 438	1459	169	-	-
$[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2]_n$	479	-	-	1201 1013	10 21
$\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	482	1665	83	1285 1108	195 88
$\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2[\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$	479 589	1576	99	?	-
$\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_4$	455 483	-	-	1381 1185	4 5
$\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$	484	1718 1648	32 102	1288 1111	186 181
$\text{Hg}_2\text{N}_2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$	439 550	1656	55	1301 1146	28 27
$\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)_4$	502	-	-	1277 1115	77 31
$\text{Hg}_2\text{N}_2\text{CO}(\text{SO}_2\text{F})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	495	1677	95	1400 1191	26 ?

8,2 Ramanspektrometrische Untersuchungen

Um die Lage der HgHg - Valenzfrequenz zu ermitteln, wurden einige der Diquecksilber (I) - Stickstoffverbindungen im Bereich von 50 bis 200 cm^{-1} als Festkörper ramanspektrometrisch untersucht. Die geringe Löslichkeit aller Verbindungen in üblichen Lösungsmitteln verhinderte Messungen der Polarisationsverhältnisse der Raman-Linien. Deshalb wurden in Anlehnung an Messungen bei Diquecksilber (I)-Halogeniden ^{46, 47)} die intensivsten Linien den HgHg-Schwingungen zugeordnet. Alle Verbindungen zeigten entgegen einer Untersuchung von STAMMREICH ⁴⁸⁾ intensive Emissionen im erwarteten Frequenzbereich.

Verbindung	ν HgHg (cm^{-1})	weitere Ramanlinien (cm^{-1})
$[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2]_n$	110,5	154
$[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCF}_3)_2]_n$	156	-
$[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COCCl}_3)_2]_n$	169	107
$\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$	171	115
$\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{CO})(\text{SO}_2\text{F})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	192,5	144 168
$\text{Hg}_2\text{N}_2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$	109,5	87

Die gefundenen HgHg-Valenzfrequenzen liegen wie bei Diquecksilber (I) - Halogeniden ^{46, 47)} im Bereich von etwa 100 bis 200 cm^{-1} . Da nach neuesten Untersuchungen von DORM die HgHg-Abstände in Diquecksilber (I)-Verbindungen nur von 2,49 Å im Hg_2Br_2 ⁴⁹⁾ bis 2,54 Å im $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁰⁾ streuen, ist es nicht möglich, mit Hilfe einer nach STAMMREICH ⁴⁸⁾ für Diquecksilber (I) modifizierten Badgerformel exakte HgHg-Abstände aus den Werten der HgHg-Stretchingfrequenz zu berechnen.

9. Arbeitsmethoden

9.1 Analysen

C, H, N - Bestimmungen wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse durchgeführt. Zur Quecksilberbestimmung wurden etwa 200 mg der Substanz in 10 ml heißer konzentrierter Salpetersäure oxidativ gelöst. Nach der Neutralisation der Lösung wurde Quecksilber der Oxidationsstufe +2 komplexometrisch bestimmt⁵⁰⁾. Lag Quecksilber in den Oxidationsstufen +1 und +2 nebeneinander vor, wurde die Substanz zunächst in heißer 2n Salpetersäure gelöst. Anschließend ließ sich Quecksilber der Oxidationsstufe +1 mit 5 % NaCl-Lösung als Hg_2Cl_2 ausfällen und gravimetrisch bestimmen. Aus dem titrimetrisch bestimmten Gesamtquecksilbergehalt und dem gravimetrisch ermittelten Gehalt an Quecksilber der Oxidationsstufe +1 wurde auf den Prozentsatz an Quecksilber der Oxidationsstufe +2 geschlossen.

9.2 IR- und Ramanspektren

IR-Spektren wurden im Normalfall mit KBr-Preßlingen im Bereich von 4000 bis 350 cm^{-1} am Perkin - Elmer - Gitterspektrometer, Modell 621, aufgenommen. Zur Aufnahme des langwelligen Bereichs von 400 bis 200 cm^{-1} dienten Nujolaufschlammungen der Substanz zwischen Scheiben aus Vestolen A 6016.

Ramanspektren wurden mit dem Ramanspektrometer Coderg PH 1 mit He-Ne-Laser (ca. 70 mW) vermessen.

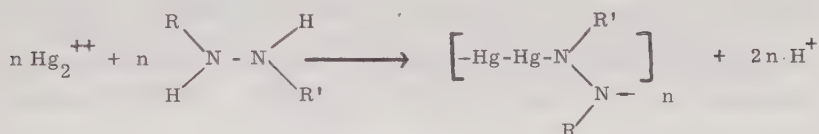
9.3 Röntgenografische Aufnahmen

Guinieraufnahmen wurden unter Verwendung von Cu-K_α - Strahlung (35 kV bei 20 mA) am Kristalloflex 4 der Firma Siemens hergestellt. Als Kamera wurde eine Guinier- de Wolff II. der Firma Nonius, Delft, verwendet. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen des $\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{COOCH}_3)_2$ wurden ebenfalls mit Cu-K_α - Strahlung in einer Kamera der Firma Nonius aufgenommen.

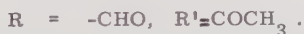
Die Aufnahmen wurden mit den üblichen Methoden der Röntgenstrukturanalyse ausgewertet. Die Berechnung der $\sin^2\delta$ - Werte des $[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COO}\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ erfolgte mittels Ausgleichsrechnung auf der Rechenanlage CDC 3300 der Universität Erlangen-Nürnberg. Das Rechenprogramm stammte von Dr. H.G. v. Schnering, wurde aber von den Herren Dr. P. Woditsch, Dr. P. Funke und Dipl.chem. J. Rath für die Anlage CDC 3300 umgearbeitet.

10. Zusammenfassung

NH-acide Hydrazinderivate reagieren mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Bildung von Diquecksilber (I) - Stickstoffverbindungen:



Wird das Gleichgewicht durch Abfangen der Protonen mittels NaHCO_3 - Lösung verschoben, sind aus wässriger Lösung Diquecksilber (I) - Hydrazinverbindungen mit folgendem R und R' isolierbar:



Findet die Umsetzung in Dimethylformamid statt, können auch Diquecksilber (I) - Hydrazinverbindungen mit aromatisch substituierten Acylresten synthetisiert werden:



Bei Verwendung des Ammoniumsalzes der Hydrazin-N, N'-bissulfonsäure entsteht eine gelbe Verbindung der Zusammensetzung $\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2 \right]_n$, die sowohl kationisch als auch kovalent gebundenes Quecksilber der Oxidationsstufe +1 enthält.

Alle auf diesem Weg erhältlichen Diquecksilber (I) - Hydrazinverbindungen weisen Kettenstruktur mit dreibindigen Stickstoffatomen auf. Diquecksilber (I) - Hydrazinketten sind nur bei genügender NH-Acidität des Hydrazins isolierbar, andernfalls erfolgt Disproportionierung des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1. Bei zu starker NH-Acidität tritt jedoch Oxidation

der Hydrazingruppierung und damit Reduktion des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 zu metallischem Quecksilber ein.

Sterische Hinderung durch große organische Acylreste spielt bei der Mercurierung eine nur untergeordnete Rolle.

Durch Indizierung der Guinieraufnahmen des $\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2 \right]_n$ und des $\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2 \right]_n$ werden die entsprechenden Elementarzellen bestimmt. Die Verbindung $\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Hg}_{2/2})_2 \right]_n$ besitzt eine kubische Elementarzelle mit

$$a = 13.36 \overset{\circ}{\text{Å}},$$

während die Verbindung $\left[\text{Hg}_2\text{N}_2(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2 \right]_n$ tetragonal vorliegt mit

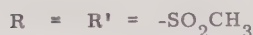
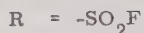
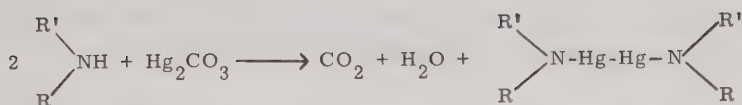
$$\begin{aligned} a &= b = 16.05 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ c &= 13.58 \overset{\circ}{\text{Å}}. \end{aligned}$$

Die berechneten Gitterkonstanten in c-Richtung stimmen gut mit einem geschätzten Identitätsabstand einer Diquecksilber(I)-Hydrazinkette von $13.9 \overset{\circ}{\text{Å}}$ überein.

Umsetzungen von elektronenziehend substituierten primären Aminen mit Diquecksilber(I)-Salzen verlaufen immer unter Abscheidung metallischen Quecksilbers.

Im Falle der Reaktion des FO_2SNH_2 mit Hg_2CO_3 scheint allerdings eine mit Quecksilber der Oxidationsstufen +1 und +2 mercurierte Amidokette mit vierbindigem Stickstoff und Fluorsulfat als Anion das Endprodukt darzustellen.

Bei der Umsetzung von genügend NH-aciden sekundären Aminen mit Hg_2CO_3 in Benzol läßt sich eine Reihe von Diquecksilber(I) - Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff und Gruppenstruktur erhalten:



Bei der Reaktion des N, N'-Bis(fluorsulfonyl)-harnstoffs mit Hg_2CO_3 in Benzol entsteht in derselben Weise eine Verbindung $[\text{Hg}_2\text{N}_2\text{CO}(\text{SO}_2\text{F})_2]_n$, die im Kristallgitter Benzol im nichtstöchiometrischen Verhältnis eingeschlossen hält.

Umsetzung von Saccharin mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung gibt die entsprechende Diquecksilber(I) - Verbindung der Zusammensetzung $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$.

Acylierte Amine, die zumindest teilweise in einer Enolform vorliegen, reagieren mit Quecksilber der Oxidationsstufe +1 immer unter Disproportionierung.

Bei der Umsetzung von N-trimethylsilylierten tertiären Stickstoffverbindungen mit Hg_2F_2 entstehen unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan nicht die erwünschten Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen. Alle untersuchten Reaktionen dieser Art verliefen unter Abscheidung metallischen Quecksilbers.

Die isolierten Diquecksilber(I) - Stickstoffverbindungen werden IR-spektrometrisch untersucht.

Um die Lage der HgHg - Valenzfrequenz zu ermitteln, werden von einigen der Verbindungen Ramanspektren aufgenommen. Im langwelligen Bereich

von 100 bis 200 cm^{-1} findet man starke Emissionen, die der HgHg - Valenzfrequenz zugeordnet werden müssen.

Die Stabilität des Bindungssystems Diquecksilber(I) - Stickstoff ist bei allen Verbindungen erstaunlich. Beim Übergang von Verbindungen mit Kettenstruktur zu solchen mit Gruppenstruktur ist eine Stabilitätsabnahme feststellbar.

11. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) F. FEIGL und A. SUCHARIPA :
Z. analyt. Chem. 67, 134 (1925)
- 2) E. GLEDITSCH und Th. F. EGIDIUS :
Z. anorg. allg. Chem. 226, 265 (1936)
- 3) L. NIJSSEN und W. N. LIPSCOMB :
J. Amer. chem. Soc. 74, 2113 (1952)
- 4) A. MEUWSEN und M. LÖSEL :
Z. anorg. allg. Chem. 271, 217 (1953)
- 5) A. MEUWSEN und F. SCHLOSSNAGEL :
Z. anorg. allg. Chem. 271, 226 (1953)
- 6) M. GOEHRING und G. ZIRKER :
Z. anorg. allg. Chem. 285, 70 (1956)
- 7) K. BRODERSEN und L. KUNKEL :
Chem. Ber. 91, 2698 (1958)
- 8) T. H. WIRTH und N. DAVIDSON :
J. Amer. chem. Soc. 86, 4314 (1964)
- 9) R. A. POTTS und A. L. ALLRED :
Inorg. Chem. 5, 1066 (1966)
- 10) D. BREITINGER und K. BRODERSEN :
Angew. Chem. 82, 379 (1970)
- 11) M. S. BARVINOK, I. S. BUCHAREVA und Ju. S. VARŠAVSKIJ :
Ž. neorg. Chim. 10, 2293 (1965),
C. A. 64, 1490 d (1966)
- 12) R. STOLLÉ :
J. pr. [2] 69, 145 (1904)
- 13) J. LIMMER :
Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1969
- 14) K. BRODERSEN und L. KUNKEL :
Z. anorg. allg. Chem. 298, 34 (1959)

- 15) K. FREUDENBERG und F. BLÜMMEL :
A. 440, 51 (1924)
- 16) GMELINS Handbuch der anorg. Chem., 8. Aufl., Hg- Bd. B/3,
S. 1187, 1968
- 17) F. ULLMANN und G. NADAI :
Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1875 (1908)
- 18) G. SCHÖFER und N. SCHWAN :
J. pr. [2] 51, 180 (1895)
- 19) G. HELLER :
J. pr. [2] 120, 60 (1929)
- 20) H.A. FÖRSTERLING :
J. pr. [2] 51, 376 (1895)
- 21) A. MEUWSEN und H. TISCHER :
Angew. Chem. 67, 617 (1955)
- 22) E. KONRAD und L. PELLENS :
Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 137 (1926)
- 23) E. MÜLLER :
in: Houben-Weyl, Meth. d. org. Chem.
Band 10/ 2, 160 (1967)
- 24) A. BRAIBANTI, F. DALLAVALLE, M.A. PELLINGHELLI
und E. LEPORATI :
Inorg. Chem. 7, 1430 (1968)
- 25) J.A. YOUNG, S.N. TSOUKALAS und R.D. DRESDNER :
J. Amer. chem. Soc. 80, 3604 (1958)
- 26) R.C. DOBBIE und H.J. EMELEUS :
J. chem. Soc. (London) 1966, 933
- 27) C.W. TULLOCK, D.D. COFFMANN und E.L. MUETTERTIES :
J. Amer. chem. Soc. 86, 357 (1964)
- 28) B. GRÜTTNER :
Z. anorg. allg. Chem. 270, 224 (1952)
- 29) B. HELFERICH und H. GRÜNERT :
Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1131 (1940)

- 30) H.W. ROESKY und A. HOFF :
Chem. Ber. 101, 162 (1968)
- 31) H. JONAS und D. VOIGT :
Angew. Chem. 70, 572 (1958)
- 32) S.J. MIZUSHIMA und J. NAKAGAWA :
J. chem. Physics 25, 1006 (1956)
- 33) J. NAKAGAWA, R.B. PENLAND, S.J. MIZUSHIMA, T.J. LANE
und J.V. QUAGLIANO :
Spectrochim. Acta 9, 199 (1957)
- 34) W. HENTSCHE :
Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2394 (1890)
- 35) H.G. DENHAM und C.V. TIFE :
J. chem. Soc. (London) 1933, 1416
- 36) R. APPEL und H. RITTERSBACHER :
Chem. Ber. 97, 851 (1964)
- 37) M. LUSTIG und J.K. RUFF :
Inorg. Chem. 4, 1446 (1965)
- 38) J. PUMP :
Dissertation Techn. Hochschule Aachen 1962
- 39) R.O. SAUER und R.H. HASEK :
J. Amer. chem. Soc. 68, 241 (1946)
- 40) B. HELFERICH und H. GRÜNERT :
A. 545, 178 (1940)
- 41) K. KÖHLER :
Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1970
- 42) A.E. PIERCE :
Silylation of Organic Compounds,
Pierce Chemical Company, Rockford, Illinois, 1968
- 43) J. PUMP und E.G. ROCHOW :
Chem. Ber. 97, 627 (1964)
- 44) A. GIERER :
Z. Naturforsch. 8b, 654 (1953)

- 45) W. KUTZELNIGG und R. MECKE :
Spectrochim. Acta 18, 549 (1962)
- 46) H.M. GAGER, J. LEWIS und M.J. WARE :
Chem. Commun. 1966, 616
- 47) M. GOLDSTEIN :
Spectrochim. Acta 22, 1389 (1966)
- 48) H. STAMMREICH und T. TEIXEIRA SANS :
J. molecular Structure 1, 55 (1967/68)
- 49) E. DORM :
Chem. Commun. 1971, 466
- 50) E. DORM :
Acta chem. scand. 21, 2834 (1967)
- 51) Firmenschrift der Firma E. MERCK AG Darmstadt:
'Komplexometrische Bestimmungsmethoden
mit Titriplex III', Seite 32

LEBENS LAUF

Jürgen LIMMER,

geboren am 5. Januar 1943 in Erlangen

als Sohn des Beamten Pankraz Limmer und seiner Ehefrau
Irene, geb. Dorscht.

Schulbildung:

1949 - 1954 Volksschule in Gräfenberg/Ofr.

1954 - 1957 Realgymnasium Nürnberg

1957 - 1962 Marie-Therese-Gymnasium Erlangen

Reifezeugnis dieser Schule vom 18. Juli 1962

Studium:

Nov. 1962 Beginn des Chemiestudiums in Erlangen

Juli 1965 Diplom - Vorexamen

Juli 1968 Diplom - Hauptexamen

24. Juni 1969 Diplomzeugnis

Vom 1. Oktober 1968 bis 28. Februar 1970

studentische Hilfskraft,

seit 1. März 1970

Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissen-
schaftlichen Assistenten am Institut für Anor-
ganische Chemie I der Universität Erlangen-
Nürnberg.

1945-1946
1947-1948

1949-1950
1951-1952

1953-1954
1955-1956

1957-1958
1959-1960

1961-1962
1963-1964

1965-1966
1967-1968

1969-1970
1971-1972

1973-1974
1975-1976

1977-1978
1979-1980

1981-1982
1983-1984

1985-1986
1987-1988

1989-1990
1991-1992

1993-1994
1995-1996

1997-1998
1999-2000

2001-2002
2003-2004

2005-2006
2007-2008

2009-2010
2011-2012

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990